RENDICONTI

DELLE SEDUTE

DELLA REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

Seduta del 4 maggio 1913.

P. Blaserna, Presidente.

MEMORIE E NOTE DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

Meccanica. — *Sui fenomeni ereditarii.* Nota del Socio Vito Volterra.

1. Nella seconda Nota di questi Rendiconti dedicata ai fenomeni ereditarii ho stabilito il *principio del ciclo chiuso* nel caso della eredità lineare (1). Questo però non è che un caso particolare della eredità generale. Nasce quindi spontaneo il pensiero di trasportare il principio fuori del campo della eredità lineare. Mi permetto qui di esaminare ed esporre il principio stesso nella sua forma più generale. Questa ricerca conduce allo studio delle proprietà invariantive delle funzioni di linee per speciali traslazioni delle linee stesse. Perciò dal punto di vista della teoria di queste funzioni essa costituisce un primo passo nello studio generale delle loro proprietà invariantive. Pur non approfondendo in questa Nota se non la parte di tale studio che tocca la speciale questione del ciclo chiuso, resulta manifesto che i criterii qui adoperati sono suscettibili di notevole estensione.

2. Il concetto fondamentale dei fenomeni ereditarii consiste nel riguardare lo stato attuale di un sistema come dipendente da tutta la sua storia antecedente. Limitandoci al caso più semplice in cui lo stato attuale (al tempo $t = x$) di un parametro z dipenda da tutta la storia di un parametro y cioè da tutti i valori assunti da y nel periodo di tempo antecedente ad x, avremo, scrivendo $y = f(t)$, che z dipenderà da tutti i valori di $f(t)$ per $-\infty < t \leq x$. Potremo dunque scrivere

$$z = \mathrm{F}\left|\left[f(t)\right]_{-\infty}^{x}\right|. \tag{1}$$

(1) *Sulle equazioni della elettrodinamica*, seduta del 7 marzo 1909; vedi anche: *Sur les équations intégro-différentielles et leurs applications*, Acta Math., tom. 35.

Lo studio analitico dei fenomeni ereditarii è quindi strettamente collegato a quello delle funzioni precedenti.

Noi potremo rappresentare ancora z nel modo seguente:

Immaginiamo disegnata la curva C avente per equazione $y = f(t)$ nell'intervallo $(-\infty, x)$ (la curva punteggiata della fig. 1). Potremo valerci anzichè della notazione precedente (1) dell'altra

$$z = \mathrm{F}\,|[\mathrm{C}]|\,. \tag{2}$$

Noi supporremo $f(t)$ sempre inferiore, in valore assoluto, ad un valore M, inoltre noi ammetteremo il *postulato della dissipazione dell'azione ereditaria*, cioè che questa azione si attenua indefinitamente coll'andar del

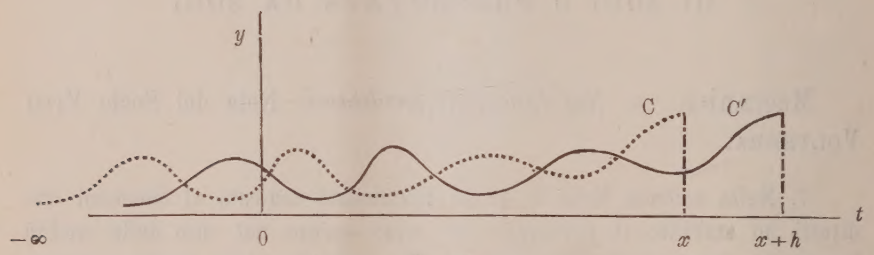


Fig. 1.

tempo. Esprimeremo ciò mediante la condizione che *cambiando comunque* $f(t)$ *nell'intervallo* $(-\infty, x_1)$ *ove* $x_1 < x$ (*e mantenendola sempre inferiore ad* M) *mentre si conserva* $f(t)$ *inalterata nell'intervallo* (x_1, x), *il valore assoluto della variazione di* z *può rendersi inferiore ad un numero piccolo ad arbitrio, purchè si prenda* $x - x_1$ *maggiore di un certo valore.*

3. È evidente che se noi cambiamo x, cioè l'estrema ascissa della curva C, o se cambiamo la funzione $f(x)$ ossia la curva C, o se alteriamo tutti e due questi elementi, z in generale cambierà.

Ma immaginiamo che il cangiamento contemporaneo di questi due elementi consista in una traslazione della curva C di ampiezza h nella direzione t. In altri termini invece della curva C consideriamo la curva C' (la curva a tratto unito della fig. 1) e poniamo

$$z' = \mathrm{F}\,|[\mathrm{C}']| = \mathrm{F}\,|[f(t-h)]|_{-\infty}^{x+h}\ (^1).$$

(1) Notiamo una volta per tutte che in questa formula come in tutte le successive t è la variabile compresa fra i limiti indicati sopra e sotto ad ogni singola formula.

Varii casi potranno presentarsi:

1°) Qualunque sia h e qualunque sia la funzione f, $z' = z$.

2°) Per speciali valori di h, e qualunque sia f, $z' = z$.

3°) Qualunque sia h e per speciali funzioni f, $z' = z$.

4°) Per speciali valori di h e per speciali funzioni f, $z' = z$.

5°) Qualunque sia h (eccettuato il caso $h = 0$) e qualunque sia f non si ha mai $z' = z$.

Diamo esempii di questi varii casi.

1°) Sia

$$z = \int_{-\infty}^{x} \frac{f(t)}{1 + (x - t)^4}\, dt$$

sarà

$$z' = \int_{-\infty}^{x+h} \frac{f(t - h)}{1 + (x + h - t)^4}\, dt = \int_{-\infty}^{x} \frac{f(t)}{1 + (x - t)^4}\, dt = z\,.$$

2°) Sia

$$z = \int_{-\infty}^{x} \frac{\operatorname{sen} x + x - t}{1 + (x - t)^4} f(t)\, dt\,.$$

Se prendiamo $h = 2\pi n$ (n essendo un numero intero) avremo, qualunque sia f, $z = z'$, mentre in generale questa eguaglianza non sarà soddisfatta per altri valori di h.

3°) Sia

$$z = \int_{-\infty}^{x} \frac{x(f(t - 2\pi) - f(t)) + f(t)}{1 + (x - t)^4}\, dt\,.$$

Se f sarà periodica col periodo 2π, avremo $z' = z$ qualunque sia h. In generale no.

4°) Sia

$$z = \int_{-\infty}^{x} \frac{x(f(t - 2\pi) - f(t)) + (\operatorname{sen} x + x - t) f(t)}{1 + (x - t)^4}\, dt\,.$$

Se prendiamo $h = 2\pi n$ (n essendo intero) e f è periodica col periodo 2π, sarà $z' = z$. In generale no.

5°) Se

$$z = \int_{-\infty}^{x} \frac{x + t + f(t)}{1 + (x - t)^4}\, dt$$

si avrà $z' = z$ solo nel caso in cui sia $h = 0$.

4. Nel primo caso quando

$$\mathrm{F}\,|[\overset{x}{\underset{-\infty}{f}}(t)]| = \mathrm{F}\,|[\overset{x+h}{\underset{-\infty}{f}}(t - h)]|\,,$$

ossia *z è invariante per tutte le traslazioni di* C *nella direzione t* (1), si potrà dire evidentemente che F dipende solo dai valori assunti da $f(t)$ non dal punto estremo x, cioè che F è una *funzionale pura* rispetto a $f(t)$. Dal punto di vista ereditario avremo in questo caso che lo stato in un certo istante non dipende da questo istante, ma è caratterizzato solo dal modo con cui si è svolta la storia anteriormente a questo istante, in altri termini avremo la invariabilità delle leggi ereditarie attraverso il tempo, ciò che si esprimerà dicendo che in questo caso vale la *invariabilità dell'eredità.*

Esaminiamo ora il 4° caso, e supponiamo che sia

$$\mathrm{F}\,|[f(t)]_{-\infty}^{x}| = \mathrm{F}\,|[f(t)]_{-\infty}^{x+\mathrm{T}}|,$$

allorchè T *ha un certo valore determinato e* $f(t)$ *è periodico collo stesso periodo* T (come nell'esempio considerato nel § precedente).

In questo caso avremo

$$\mathrm{F}\,|[f(t)]_{-\infty}^{x}| = \mathrm{F}\,|[f(t)]_{-\infty}^{x+\mathrm{T}}| = \mathrm{F}\,|[f(t)]_{-\infty}^{x+n\mathrm{T}}|,$$

n essendo un numero intero qualunque.

Potremo quindi dire che *z è invariante per tutte le traslazioni di ampiezza* T *parallele a t che riconducono la curva* C *su se stessa*, ossia che

$$z = z(x)$$

è periodico col periodo T allorchè

$$y = f(x)$$

è periodica collo stesso periodo.

Consideriamo y e z come l'ascissa e l'ordinata di un punto del piano; facendo variare x questo punto percorrerà nel caso attuale un ciclo chiuso con moto periodico di periodo T. Potremo quindi caratterizzare questo caso dicendo che in esso si verificano le *condizioni del ciclo chiuso col periodo* T.

5. Vogliamo ora dimostrare il teorema: *Se le condizioni del ciclo chiuso sono verificate per tutti i periodi, vale la invariabilità della eredità*, e reciprocamente *se vale la invariabilità delle eredità le condizioni del ciclo chiuso sono verificate per tutti i periodi* (2).

(1) È facile stabilire delle denominazioni analoghe negli altri casi.

(2) Si può enunciare lo stesso teorema facendo uso delle parole introdotte precedentemente riferentisi alle proprietà invariantive funzionali.

Supponiamo che

$$z = \mathrm{F}\,|[\overset{x}{\underset{-\infty}{f}}(t)]|$$

soddisfi alla condizione del ciclo chiuso. La curva corrispondente a $y = f(t)$ sia C (la curva disegnata a tratto unito nella fig. 2). A partire da $x - \mathrm{H}_1$ fino a $-\infty$ alteriamo $f(t)$ in modo da renderla periodica col periodo T_1, ma conservandola inalterata nell'intervallo $(x - \mathrm{H}_1 , x)$. Chiamiamo $f_1(t)$ la funzione così cambiata, e denotiamo con C_1 la curva corrispondente (la curva punteggiata della figura, coincidente però nell'intervallo $(x - \mathrm{H}_1 , x)$ colla linea a tratto continuo).

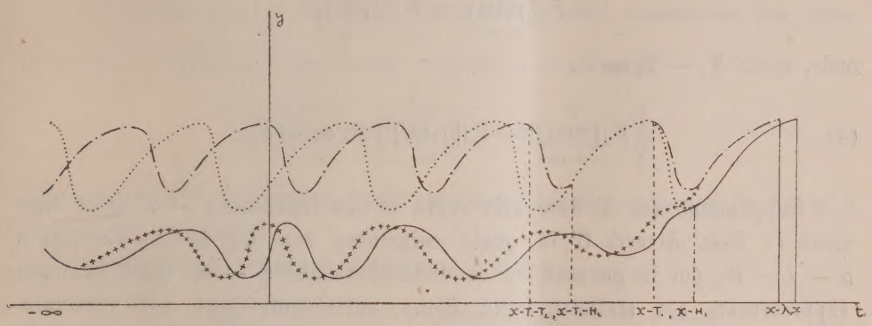


Fig. 2.

Poniamo

$$\left| \mathrm{F}\,|[\overset{x}{\underset{-\infty}{f}}(t)]| - \mathrm{F}\,|[\overset{x}{\underset{-\infty}{f_1}}(t)]| \right| = \sigma_1 .$$

Ma $\mathrm{F}\,|[\overset{x}{\underset{-\infty}{f_1}}(t)]| = \mathrm{F}\,|[\mathrm{C}_1]|$ è invariantiva per tutte le traslazioni di C_1 di ampiezza T_1 quindi

$$\mathrm{F}\,|[\overset{x - \mathrm{T}_1}{\underset{-\infty}{f_1}}(t)]| = \mathrm{F}|[\overset{x}{\underset{-\infty}{f_1}}(t)]| ,$$

e per conseguenza

$$\left| \mathrm{F}\,|[\overset{x}{\underset{-\infty}{f}}(t)]| - \mathrm{F}\,|[\overset{x - \mathrm{T}_1}{\underset{-\infty}{f_1}}(t)]| \right| = \sigma_1 . \tag{3}$$

Ciò premesso alteriamo la funzione $f_1(t)$ a partire da $x - \mathrm{T}_1 - \mathrm{H}_2$ $(\mathrm{H}_2 < \mathrm{T}_1)$ fino a $-\infty$ e da $x - \mathrm{T}_1$ fino a $+\infty$ rendendola periodica col periodo $\mathrm{T}_2 < \mathrm{T}_1$, ma conservandola inalterata nell'intervallo $(x - \mathrm{T}_1 - \mathrm{H}_2 , x - \mathrm{T}_1)$. Denotiamo con $f_2(t)$ la funzione così cambiata. La curva corrispondente sarà C_2 (la curva tratto e punto della figura, coincidente però nell'intervallo $(x - \mathrm{T}_1 - \mathrm{H}_2 , x - \mathrm{T}_1)$ colla curva punteggiata).

Se noi scriviamo

$$\left| F\underset{-\infty}{\overset{x-T_1}{|}}[f_1(t)]| - F\underset{-\infty}{\overset{x-T_1}{|}}[f_2(t)]| \right| = \sigma_2$$

a cagione delle (3) avremo

$$\left| F\underset{-\infty}{\overset{x}{|}}[f(t)]| - F\underset{-\infty}{\overset{x-T_1}{|}}[f_2(t)]| \right| \leqq \sigma_1 + \sigma_2 .$$

Ma $F|[C_2]|$ è invariante per traslazioni di C_2 di ampiezza T_2, per conseguenza

$$F\underset{-\infty}{\overset{x-T_1+T_2}{|}}[f_2(t)]| = F\underset{-\infty}{\overset{x-T_1}{|}}[f_2(t)]| ,$$

onde, posto $T_1 - T_2 = \lambda$,

$$\left| F\underset{-\infty}{\overset{x}{|}}[f(t)]| - F\underset{-\infty}{\overset{x-\lambda}{|}}[f_2(t)]| \right| \leqq \sigma_1 + \sigma_2 . \tag{4}$$

Supponiamo ora di dare alla curva C una traslazione $-\lambda$ nella direzione t. Essa diverrà C' la quale coinciderà con C_2 da $x - \lambda$ fino a $x - \lambda - H_2$ poi in generale se ne distaccherà fino a $-\infty$ (sarà la curva rappresentata con stellette nella figura, coincidente però nell'intervallo $(x - \lambda - H_2 , x - \lambda)$ colla curva tratto e punto). La C' corrisponderà evidentemente alla funzione $f(x + \lambda)$.

Pongasi

$$\left| F\underset{-\infty}{\overset{x-\lambda}{|}}[f_2(t)]| - F\underset{-\infty}{\overset{x-\lambda}{|}}[f(t+\lambda)]| \right| = \sigma_2' . \tag{5}$$

Combinando la (4) e la (5) resulterà

$$\left| F\underset{-\infty}{\overset{x}{|}}[f(t)]| - F\underset{-\infty}{\overset{x-\lambda}{|}}[f(t+\lambda)]| \right| \leqq \sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_2' .$$

Ora è in nostro arbitrio scegliere H_1 e H_2 tanto grandi quanto ci piace e quindi, in virtù del postulato della dissipazione dell'azione ereditaria σ_1, σ_2, σ_2' possono rendersi tanto piccoli quanto ci piace. Se ne deduce che:

$$F\underset{-\infty}{\overset{x}{|}}[f(t)]| - F\underset{-\infty}{\overset{x-\lambda}{|}}[f(t+\lambda)]| = 0 ,$$

e siccome anche λ è in nostro arbitrio, così la eguaglianza precedente sussisterà qualunque sia λ, come si doveva dimostrare.

La proposizione reciproca si dimostra immediatamente, osservando che, se una $F|[C]|$ è invariante per una traslazione data alla curva C, qualunque

sia questa curva, sarà pure invariante, allorchè C è periodica con un periodo eguale all'ampiezza della traslazione.

Possiamo dunque concludere che, *in conseguenza del postulato della dissipazione dell'azione ereditaria, la condizione del ciclo chiuso per qualsiasi periodo e la invariabilità dell'eredità sono condizioni equivalenti.*

A questo teorema fondamentale nello studio dei *fenomeni ereditarii di qualsiasi natura* daremo il nome di PRINCIPIO DEL CICLO CHIUSO.

Osserviamo che esso vale anche quando $f(t)$ o $F(x)$ sono discontinue, nel qual caso il ciclo è discontinuo.

6. Deduciamo alcune conseguenze da quanto è stato stabilito.

TEOREMA I. — *Se* $F|[\overset{x}{\underset{-\infty}{f(t)}}]|$ *soddisfa alla condizione del ciclo chiuso ed è continua e derivabile rispetto a* f *si avrà*

$$F'|[\overset{x+h}{\underset{-\infty}{f(t-h)}}, \xi + h]| = F'|[\overset{x}{\underset{-\infty}{f(t)}}, \xi]|$$

ove il parametro contenuto nella derivata denota il punto in cui si è eseguita la derivazione.

Prendiamo $\varphi(t)$ finita e continua e tale che

$$\begin{aligned} \varphi(t) &= 0 \qquad \text{per } t \text{ compreso fra } -\infty \text{ e } -k \\ m > \varphi(t) &> 0 \qquad \text{per } t \text{ compreso fra } -k \text{ e } k \\ \varphi(t) &= 0 \qquad \text{per } t \text{ compreso fra } k \text{ e } \infty, \end{aligned}$$

ove $k > 0$. Sia

$$\int_{-k}^{k} \varphi(t)\, dt = \sigma.$$

Poichè F soddisfa alla condizione del ciclo chiuso, avremo

$$F|[\overset{x+h}{\underset{-\infty}{f(t-h) + \varphi(t-\xi-h)}}]| = F|[\overset{x}{\underset{-\infty}{f(t) + \varphi(t-\xi)}}]|$$

quindi

$$\frac{F|[\overset{x+h}{\underset{-\infty}{f(t-h) + \varphi(t-\xi-h)}}]| - F|[\overset{x+h}{\underset{-\infty}{f(t-h)}}]|}{\sigma} =$$

$$= \frac{F|[\overset{x}{\underset{-\infty}{f(t) + \varphi(t-\xi)}}]| - F|[\overset{x}{\underset{-\infty}{f(t)}}]|}{\sigma},$$

e passando al limite per h ed m tendenti a zero, resulterà

$$F'|[\overset{x+h}{\underset{-\infty}{f(t-h)}}, \xi + h]| = F'|[\overset{x}{\underset{-\infty}{f(t)}}, \xi]|.$$

In modo analogo passando alle derivate successive si trova la relazione

$$F^{(n)}|[\overset{x+h}{\underset{-\infty}{f}}(t-h), \xi_1+h, \xi_2+h, \dots \xi_n+h]| = F^{(n)}|[\overset{x}{\underset{-\infty}{f}}(t), \xi_1, \xi_2, \dots \xi_n]|.$$

Si dirà che una funzione Φ dipendente da $f(t)$ e da n parametri ξ_1, $\xi_2, \dots \xi_n$ soddisfa alle condizioni del ciclo chiuso, quando

$$\Phi[\overset{x+h}{\underset{-\infty}{f}}(t-h), \xi_1+h, \xi_2+h, \dots \xi_n+h]| = \Phi|[\overset{x}{\underset{-\infty}{f}}(t), \xi_1, \xi_2, \dots \xi_n]|$$

onde il

Corollario I. *Se una funzione soddisfa alla condizione del ciclo chiuso vi soddisfano anche tutte le sue derivate.*

Abbiasi

$$(I) \qquad F|[\overset{x}{\underset{-\infty}{f}}(t)]| = \int_{-\infty}^{x} F_1(x|\xi_1) f(\xi_1)\, d\xi_1 + \\ + \frac{1}{1.2}\int_{-\infty}^{x}\int_{-\infty}^{x} F_2(x|\xi_1, \xi_2) f(\xi_1) f(\xi_2)\, d\xi_1\, d\xi_2 \\ + \dots + \frac{1}{n!}\int_{-\infty}^{x}\dots\int_{-\infty}^{x} F_n(x|\xi_1, \xi_2, \dots \xi_n) f(\xi_1) \dots f(\xi_n)\, d\xi_1 \dots d\xi_n + \dots$$

in cui $F_n(x|\xi_1, \xi_2, \dots \xi_n)$ è simmetrica rispetto a $\xi_1, \xi_2, \dots \xi_n$ e in valore assoluto inferiore a

$$\frac{n!\,.\,M\varepsilon_1, \varepsilon_2, \dots \varepsilon_n}{R^n\,.\,(1+x-\xi_1)^{1+\varepsilon_1}(1+x-\xi_2)^{1+\varepsilon_2}\dots(1+x-\xi_n)^{1+\varepsilon_n}},$$

$M, \varepsilon_1, \varepsilon_2, \dots \varepsilon_n, R$, essendo numeri positivi. F sarà determinata e finita allorchè $|f(t)| < R$ è continua, e avremo

$$F^{(n)}|[\overset{x}{\underset{-\infty}{f}}(t), \xi_1, \xi_2, \dots \xi_n]|_{f(t)=0} = F_n(x|\xi_1, \xi_2, \dots \xi_n),$$

dunque, in virtù del corollario precedente, se F soddisfa alle condizioni del ciclo chiuso sarà

$$F_n(x+h|\xi_1+h, \xi_2+h, \dots \xi_n+h) = F_n(x|\xi_1, \xi_2, \dots \xi_n)$$

e quindi

$$F_n(x|\xi_1, \xi_2, \dots \xi_n) = F_n(x-\xi_1, x-\xi_2, \dots x-\xi_n).$$

La proposizione reciproca è evidente onde il

Corollario II. *È necessario e sufficiente affinchè la funzione* (I) *soddisfi alle condizioni del ciclo chiuso che*

$$F_n(x|\xi_1, \xi_2, \ldots \xi_n) = F_n(x-\xi_1, x-\xi_2, \ldots x-\xi_n), \quad (n=1,2,\ldots) \ (^1).$$

7. Supponiamo ora che

$$\left| F'\left|\left[\overset{x}{\underset{-\infty}{f(t)}}, \xi\right]\right| \right| < \frac{M}{1+(x-\xi)^{1+\varepsilon}},$$

M ed ε essendo quantità positive e che siano soddis fatte le condizioni affinchè

$$(II) \qquad \delta F\left|\left[\overset{x}{\underset{-\infty}{f(t)}}\right]\right| = \int_{-\infty}^{x} F'\left|\left[\overset{x}{\underset{-\infty}{f(t)}}, \xi\right]\right| \delta f(\xi)\, d\xi$$

allora potremo dimostrare il

Teorema II. — *Se la derivata prima di* $F\left|\left[\overset{x}{\underset{-\infty}{f(t)}}\right]\right|$ *soddisfa alle condizioni del ciclo chiuso e* $F\left|\left[\overset{x}{\underset{-\infty}{f(t)}}\right]\right|_{f(t)=0}$ *è costante rispetto ad* x, *allora* $F\left|\left[\overset{x}{\underset{-\infty}{f(t)}}\right]\right|$ *soddisfa essa pure alle condizioni del ciclo chiuso.*

Infatti, posto

$$F\left|\left[\overset{x+h}{\underset{-\infty}{f(t-h)}}\right]\right| - F\left|\left[\overset{x}{\underset{-\infty}{f(t)}}\right]\right| = \Phi\left|\left[\overset{x}{\underset{-\infty}{f(t)}}\right]\right|$$

sarà

$$\Phi'\left|\left[\overset{x}{\underset{-\infty}{f(t)}}, \xi\right]\right| = F'\left|\left[\overset{x+h}{\underset{-\infty}{f(t-h)}}, \xi+h\right]\right| - F'\left|\left[\overset{x}{\underset{-\infty}{f(t)}}, \xi\right]\right| = 0,$$

quindi $\Phi\left|\left[\overset{x}{\underset{-\infty}{f(t)}}\right]\right|$ è indipendente da $f(t)$. Ma preso $f(t)=0$, $\Phi\left|\left[\overset{x}{\underset{-\infty}{f(t)}}\right]\right|_{f(t)=0}$ resulta nullo, qualunque sia x, per conseguenza Φ è sempre nulla, d'onde

$$F\left|\left[\overset{x+h}{\underset{-\infty}{f(t-h)}}\right]\right| = F\left|\left[\overset{x}{\underset{-\infty}{f(t)}}\right]\right|$$

come si doveva dimostrare.

(1) Il principio del ciclo chiuso quale è enunciato nelle Memorie precedentemente citate è un caso particolare di questo corollario.

TEOREMA III. — *Se* $F|[\underset{-\infty}{\overset{x}{f(t)}}]|$ *soddisfa alle condizioni del ciclo chiuso e alle* (6) e (II) *e* $f(t)$ *e le sue derivate prime sono finite e continue, avremo*

$$\frac{dF}{dx} = \int_{-\infty}^{x} F'|[\underset{-\infty}{\overset{x}{f(t)}}, \xi]|\, f'(\xi)\, d\xi .$$

Infatti

$$0 = F|[\underset{-\infty}{\overset{x+h}{f(t)}}]| - F|[\underset{-\infty}{\overset{x}{f(t+h)}}]| = F|[\underset{-\infty}{\overset{x+h}{f(t)}}]| - F|[\underset{-\infty}{\overset{x}{f(t)}}]| +$$

$$+ F|[\underset{-\infty}{\overset{x}{f(t)}}]| - F|[\underset{-\infty}{\overset{x}{f(t+h)}}]|$$

quindi

$$\frac{F|[\underset{-\infty}{\overset{x+h}{f(t)}}]| - F|[\underset{-\infty}{\overset{x}{f(t)}}]|}{h} = \frac{F|[\underset{-\infty}{\overset{x}{f(t+h)}}]| - F|[\underset{-\infty}{\overset{x}{f(t)}}]|}{h}$$

e passando al limite per $h = 0$

$$\frac{dF}{dx} = \int_{-\infty}^{x} F'|[\underset{-\infty}{\overset{x}{f(t)}}, \xi]|\, f'(\xi)\, d\xi .$$

8. Abbiansi le funzioni

$$(7) \qquad F_1|[\underset{-\infty}{\overset{x}{f(t)}}]| = f_1(x)\,,\ F_2|[\underset{-\infty}{\overset{x}{f(t)}}]| = f_2(x)\,,\ \ldots\ F_n|[\underset{-\infty}{\overset{x}{f(t)}}]| = f_n(x)\,.$$

Noi possiamo da esse formarne infinite altre

$$(8) \qquad F_{i,s}|[\underset{-\infty}{\overset{x}{f(t)}}]| = F_i|[\underset{-\infty}{\overset{x}{f_s(t)}}]|$$

e così di seguito. È facile dimostrare il seguente:

TEOREMA IV. — *Se*

$$F_i|[\underset{-\infty}{\overset{x+h}{f(t-h)}}]| = F_i|[\underset{-\infty}{\overset{x}{f(t)}}]| \quad , \quad F_s|[\underset{-\infty}{\overset{x+h}{f(t-h)}}]| = F_s|[\underset{-\infty}{\overset{x}{f(t)}}]|$$

avremo anche

$$F_{i,s}|[\underset{-\infty}{\overset{x+h}{f(t-h)}}]| = F_{i,s}|[\underset{-\infty}{\overset{x}{f(t)}}]| .$$

Infatti sarà

$$F_s|[\overset{x}{\underset{-\infty}{f(t)}}]| = f_s(x)$$

$$F_s|[\overset{x}{\underset{-\infty}{f(t-h)}}]| = f_s(x-h).$$

Ma

$$F_i|[\overset{x+h}{\underset{-\infty}{f_s(t-h)}}] = F_i|[\overset{x}{\underset{-\infty}{f_s(t)}}]_1$$

quindi

$$F_{i,s}|[\overset{x+h}{\underset{-\infty}{f(t-h)}}] = F_{i,s}|[\overset{x}{\underset{-\infty}{f(t)}}]$$

come si doveva dimostrare.

È facile riconoscere che questa proposizione vale anche senza che sia soddisfatto il postulato della dissipazione dell'azione ereditaria. D'altra parte si riconosce che se $F_1, F_2, \ldots F_n$ sono continue rispetto a $f(t)$ ed esse soddisfano al postulato dalla dissipazione dell'azione ereditaria vi soddisferanno anche le $F_{i,s}$. Potremo quindi enunciare il

Corollario. *Il sistema delle funzioni* (7) *continue e che verificano alle condizioni del ciclo chiuso e di tutte quelle che possono ottenersene colle operazioni* (8) *formano un gruppo.*

Chimica. — *Azioni chimiche della luce.* Nota XXV del Socio G. Ciamician e di P. Silber.

Autossidazioni IV.

Le esperienze che descriviamo in questo capitolo riguardano il contegno di alcuni acidi organici nell'ossidazione spontanea alla luce, senza l'intervento di altre sostanze. Recentemente C. Neuberg (1) e A. Benrath (2) hanno pubblicato interessanti osservazioni sulla ossidazione di alcuni acidi alla luce in presenza di sali d'uranio e di sali ferrici. Di queste osservazioni abbiamo tenuto debito conto.

Gli acidi da noi studiati finora sono quasi esclusivamente ossiacidi, che si alterano alla luce in presenza di ossigeno senz'altri interventi, con relativa facilità. Abbiamo peraltro fatto qualche osservazione anche con gli acidi

(1) Biochemische Zeitschrift, vol. 13, pag. 305 (1908). Vedi anche le esperienze di Fay, R. Meyer's, Jahrbuch der Chemie, 1906, pag. 504 e 508, e di Wisbar, L. Annalen, vol. 262, pag. 232.

(2) L. Annalen, vol. 382, pag. 222 (1911).

della serie grassa propriamente detta, ed abbiamo trovato che essi pure sono intaccati all'ossigeno alla luce sebbene offrano maggior resistenza. Di queste esperienze ancora incomplete diremo in altra occasione.

Acido lattico. — In tre matracci della capacità di 2 ½ litri, pieni di ossigeno, vennero esposti alla luce dal 26 aprile al 1° novembre, in ciascuno 5 gr. d'acido lattico ordinario sciolto in 100 gr. d'aqua. I matracci chiusi alla lampada vennero sterilizzati prima dell'esposizione. Aprendoli si notò un lieve assorbimento; i matracci, oltre ad ossigeno rimasto in eccesso, contenevano *anidride carbonica.*

Il liquido, che aveva l'odore marcato di *aldeide acetica*, venne distillato. Nelle prime porzioni si accumulò l'aldeide, che fu riconosciuta per mezzo della p-nitrofenilidrazina. Il nitroidrazone, purificato dall'etere petrolico, dette aghi dorati che fondevano a 127°-128°. Hyde dà per questo composto il punto di fusione 128°,5 (1).

Le porzioni successive del distillato contenevano *acido acetico*, che venne riconosciuto a sua volta per mezzo del sale argentico.

Analisi:

	Trovato	Calcolato per $C_2H_3O_2Ag$
Ag	64,30	64,66

Tanto Neuberg mediante i sali d'uranio, quanto Benrath con l'azione del cloruro ferrico, ottennero dall'acido lattico anidride carbonica ed aldeide. Come si vede, l'acido lattico è peraltro direttamente antossidabile alla luce, senza bisogno di ulteriori interventi.

Acido mandelico. — Appariva interessante di ricercare se questo acido da solo avesse un contegno analogo al lattico (2): lo ha difatti; solamente è da osservare che l'aldeide benzoica, in parte si ossida ulteriormente ad aldeide salicilica.

L'esposizione venne fatta, analogamente, in due matracci di 3 ½ litri con 5 gr. di acido mandelico e 100 di acqua per ciascuno, dal 29 maggio al 1° novembre. Il contenuto dei medesimi dopo l'insolazione, è formato da un liquido giallo ed alquanta resina bruna. Aprendoli, si notò una decisa aspirazione; il gas residuo conteneva *anidride carbonica.*

Tutto il prodotto venne distillato con vapore acqueo ed il liquido passato (200 cc.) neutralizzato con carbonato sodico. Estraendo ora con etere ripetutamente e separatamente, si ha che nel primo estratto predomina l'*aldeide benzoica*, mentre i successivi sono più ricchi di *aldeide salicilica.* La prima venne riconosciuta anche mediante il suo semicarbazone, che pu-

(1) Berichte, vol. 32, pag. 1813.
(2) Vedi Benrath, loc. cit., pag. 226.

rificato dall'alcool, fondeva a 216°. Thiele (1) dà per questo composto il punto di fusione 214°.

L'aldeide salicilica si manifestò col suo odore caratteristico e la reazione col cloruro ferrico. Acidificando poi il liquido ed estraendo nuovamente con etere si ebbe l'*acido benzoico*, che peraltro conteneva piccole quantità di *acido salicilico*: tanto è vero che facendo la reazione col cloruro ferrico, si ebbe il precipitato carnicino caratteristico dell'acido benzoico, ed il liquido filtrato appariva colorato in violetto.

Acido malico. — Di questo acido vennero esposti, in 5 matracci della capacità di 5 litri, 10 gr. sciolti in 200 d'acqua per ciascuno dei matracci, durante i mesi dal 3 maggio al 1° novembre. Aprendo i recipienti, si notò un eccesso di pressione dovuta all'anidride carbonica. Svaporando 25 cc. della soluzione che corrispondono a 1,25 gr. dell'acido impiegato, si ebbe un residuo fisso, seccato sull'acido solforico, di 0.6 gr.; però circa la metà dell'acido malico s'era trasformata per ossidazione alla luce in prodotti volatili.

Questi vennero determinati in due prove distinte. Anzitutto si distillarono 150 cc. del prodotto, corrispondenti a 7,5 gr. d'acido malico, fino a che il liquido che passava più non era acido. Il distillato richiese 23 cc. di soluzione normale di carbonato sodico per la sua completa saturazione. Questo liquido, ridotto a piccolo volume, venne precipitato con nitrato d'argento frazionatamente. Tutte le porzioni furono fatte cristallizzare dall'acqua e siccome annerivano, vennero bollite fino all'esaurimento della riduzione, che può essere considerata quale indizio della presenza di *acido formico*. Le singole frazioni dettero numeri corrispondenti al sale argentico dell'*acido acetico*.

	Trovato		Calcolato per $C_2H_3O_2Ag$
	prima	ultima	
Ag	64,15	64,23	64,66

In un'altra prova, il distillato raccolto venne sottoposto ad una seconda distillazione e diviso in due porzioni. La più volatile aveva odore di *aldeide acetica*, che potè essere isolata in forma del suo composto con la p-nitrofenilidrazina; il p-nitroidrazone ottenuto fondeva a 128-129°. Come già si disse, Hyde (2) trovò 128°.5. La porzione che restò in dietro, trattata anche essa con una soluzione acetica di p-nitrofenilidrazina, dette un abbondante precipitato, che fondeva a 180° e corrisponderebbe al p-nitrofenilidrazone dell'*aldeide formica*, il quale, secondo E. Bamberger, fonde a 181-182°.

La parte non volatile del prodotto, che conteneva tutto l'acido malico rimasto inalterato, dette anch'essa colla fenilidrazina e con la p-nitrofenil-

(1) L. Annalen, vol. 270, pag. 34.
(2) Loc. cit.

idrazina dei precipitati, ma il loro aspetto e la loro quantità non permisero uno studio ulteriore.

A. Benrath osservò che per azione del cloruro ferrico alla luce, l'acido malico si scinde segnatamente in aldeide ed anidride carbonica; e C. Neuberg notò coi sali d'uranio la formazione di acidi chetonici. Dalle nostre ricerche risulta dunque che l'acido malico senza altri interventi si ossida assai largamente e profondamente per azione della luce.

Acido tartrico. — L'esposizione venne fatta in parecchie bottiglie da 5 litri piene d'ossigeno, contenenti ciascuna 20 grammi di acido tartrico e 100 d'acqua, dal 13 febbraio al 1° novembre.

Aprendo i recipienti, si notò eccesso di pressione, dovuta ad *anidride carbonica.* Il contenuto di 8 bottiglie venne trattato senz'altro con acetato di fenilidrazina, che determinò dopo qualche tempo la formazione d'un abbondante precipitato cristallino di colore rossastro, che pesava 28 grammi. Esso venne lavato a freddo con alcool: si ha così un residuo colorato in giallo-aranciato il quale per mezzo del benzolo potè, con ripetute cristallizzazioni, esser scisso in due prodotti.

La parte meno solubile, purificata ulteriormente dall'alcool, si presentò in prismetti colorati in rosso-bruno, che fondevano a 208-209°. Il composto è l'*osazone dell'acido piruvico*, descritto per la prima volta da Will (1) nel trattamento del collodione con alcali, e poi dal Nastvogel (2); è stato ottenuto anche dal Neuberg (3), dai prodotti di ossidazione dell'acido aspartico e dell'acido malico coll'intervento di sali d'uranio.

Quest'ultimo autore dà il punto di fusione 206-207°.

Analisi:

	Trovato	Calcolato per $C_{15}H_{14}O_2N_4$
C	63,95	63,83
H	5,41	5,00
N	19,96	19,85

Ne abbiamo preparato anche il sale sodico, che si presentò in aghi larghi giallo-aranciati, dal punto di fusione 239°.

Analisi:

	Trovato	Calcolato per $C_{15}H_{13}O_2N_4.Na$
Na	7,18	7,56

Sulla indole dell'acido, da cui proviene l'osazone ora descritto, non ci si può esprimere con certezza senza averlo esaminato allo stato libero. I tentativi da noi fatti in proposito non ebbero buon esito: a noi pare più pro-

(1) Berichte, vol. 24, pag. 413.
(2) L. Annalen, vol. 248, pag. 87.
(3) Loc. cit., pagg. 308 e 318.

babile che si tratti dell'acido aldeidochetonico, piuttosto che non di quelli ossidrilici:

$$CH_2OH—CO—COOH \longrightarrow CHO—CO—COOH \longleftarrow CHO—CHOH—COOH,$$

che devono dare naturalmente lo stesso osazone:

$$CH:N_2HC_6H_5 — C:N_2HC_6H_5 — COOH.$$

La parte più solubile dell'osazone greggio, purificata dall'etere e poi dal benzolo, si presentò in fogliette gialle dal punto di fusione 175°. Il composto è l'*osazone del gliossale*, che, secondo E. Fischer, fonde a 177° (1).

Analisi:

	Trovato	Calcolato per $C_{14}H_{14}N_4$
C	70,53	70,59
H	6,27	5,88
N	23,35	23,53

I due prodotti si formano in quantità pressochè uguali. Per verificare se, oltre a questi, fossero contenuti nello osazone greggio altri corpi, abbiamo esaminato tutti i liquidi rimasti indietro nelle operazioni ora descritte. Dopo avere evaporato i solventi, si trattò il residuo con carbonato sodico. Estraendo con etere, si ebbe dall'estratto nuovamente l'osazone del gliossal. Le soluzioni alcaline acidificate con acido solforico, dettero un precipitato, che fu riconosciuto non essere altro che l'osazone dell'acido ossipiruvico. Oltre a questi, non abbiamo potuto osservare la presenza di altri prodotti all'infuori di *acido formico*.

A. Benrath per azione del cloruro ferrico ottenne dall'acido tartrico: aldeide formica, gliossale ed acido gliossilico. C. Neuberg coll'intervento di sali d'uranio: gliossale ed acidi chetonici non ulteriormente determinati.

Acido citrico. — In due matracci di $2\frac{1}{2}$ litri vennero esposti in ciascuno, dal 14 maggio al 1° novembre, 5 grammi dell'acido in 100 d'acqua. I matracci vennero sterilizzati in stufa dopo essere stati riempiti e saldati.

Aprendoli, si notò un leggero eccesso di pressione dovuto ad *anidride carbonica*, e si avvertì intenso l'odore di *acetone*. Questi sono i due soli prodotti di ossidazione spontanea, che noi abbiamo potuto riconoscere.

L'acetone venne isolato nel distillato per mezzo della p-bromofenilidrazina. Il p-bromoidrazone ottenuto, fondeva a 92° e si presentava, purificato dall'etere petrolico, in grandi squame seriche quasi prive di colore. Neufeld (2) dà per questo composto il punto di fusione 93°.

(1) Berichte, vol. 26, pag. 96.
(2) L. Annalen, vol. 248, pag. 95.

Tanto Seekamp (1) per mezzo del nitrato d'uranio, quanto Benrath (2) col cloruro ferrico, osservarono la stessa scomposizione.

Acido chinico. – Era interessante di vedere se anche questo ossiacido, di natura così speciale, fosse autossidabile alla luce. Lo è realmente; ed i prodotti di ossidazione sono di quelli già altrimenti ottenuti nei trattamenti artificiali: *idrochinone* ed *acido protocatecico.*

In 6 matracci da 3 litri, contenenti ciascuno 5 grammi d'acido chinico in 50 d'acqua, sterilizzati in stufa, venne fatta l'esposizione dal 13 maggio al 1° novembre.

Aprendo i palloni, si notò una lieve aspirazione; il prodotto, un liquido colorato in rosso-brunastro, venne estratto con etere e si ebbe così una massa cristallina, colorata in bruno: soltanto 1,8 grammi dai 30 grammi impiegati. Per l'ulteriore esame, la si riprese con una soluzione di carbonato sodico, e si trattò nuovamente con etere. Il piccolo residuo ottenuto dalla soluzione eterea, purificato dal benzolo, si presentava in aghetti bianchi, che fondevano a 169°. È questo appunto il punto di fusione dell'*idrochinone*, di cui il prodotto aveva tutte le proprietà: riduceva il nitrato argentico, il liquore di Fehling, e dava, ossidato con cloruro ferrico, chinone.

Dalla soluzione alcalina si ottenne invece, acidificando ed estraendo con etere, l'*acido protocatecico*, che venne purificato dall'acqua con nero animale. Fondeva a 197° (3).

Analisi:

	Trovato	Calcolato per $C_7H_6O_4 + H_2O$	Calcolato per $C_7H_6O_4$
H_2O	10,49	10,47	—
C	48,71	—	48,84
H	4,49	—	4,65

Esso dava la ben nota reazione col cloruro ferrico ed il carbonato sodico.

Le reazioni possono essere espresse nel seguente modo:

$$\underset{\text{acido chinico}}{C_6H_7(OH)_4.COOH} + O = \underset{\text{idrochinone}}{C_6H_4(OH)_2} + CO_2 + 3H_2O$$

$$\underset{\text{acido chinico}}{C_6H_7(OH)_4.COOH} + O = \underset{\text{acido protocatecico}}{C_6H_3(OH)_2COOH} + 3H_2O$$

Di queste due reazioni prevale la seconda.

(1) Ibid., 278, pag. 373.
(2) Ibid., 382, pag. 226.
(3) Vedi Beilstein, II, pag. 1739.

Vogliamo ancora aggiungere che non si può escludere che nella ossidazione dell'acido chinico si sia formato anche il *chinone*, perchè è ben noto quanto questo corpo sia alterabile alla luce.

Acido piromucico. — Abbiamo voluto studiare il comportamento di questo corpo, come un primo esempio di un acido non saturo, ciclico per ossigeno. Diremo subito che si forma la *semialdeide dell'acido maleico*, CHO—CH=CH—COOH, che prima Limpricht (1) e poi meglio H. Fecht (2) ottennero per trattamento dell'acido piromucico con bromo in soluzione alcalina.

Abbiamo esposto 4 matracci di 2 1/2 litri pieni d'ossigeno contenenti ciascuno 5 grammi dell'acido e 100 d'acqua, dal 24 maggio al 1° novembre. Aprendo i matracci, si notò lieve aspirazione; il gaz conteneva *anidride carbonica*. Il liquido colorato debolmente in giallo riduce il liquore di Fehling; bollito con barite, dà, come osservò Limpricht, un precipitato giallo; colla fenilidrazina, un abbondante precipitato giallo.

Concentrandolo a pressione ridotta, si ottiene un distillato acido, che non precipita colla fenilidrazina; esso riduce a caldo il nitrato d'argento e però è probabile che contenga acido formico.

Per separare l'aldeide prodottasi nell'autossidazione, ci siamo serviti dell'*idrazone* e dell'*ossima* descritti dal Fecht. Trattando il liquido primitivo dopo averlo concentrato, con fenilidrazina, si ottiene subito un precipitato giallo-aranciato che, seccato nel vuoto, pesava 2,8 grammi, da 5 grammi d'acido piromucico. Nel carbonato sodico non si scioglie completamente; la parte insolubile è un lieve residuo colorato in rosso-aranciato. Il prodotto principale, riottenuto dalla soluzione alcalina, venne purificato dal benzolo. Si ebbero cristalli lanceolati, colorati in giallo, che fondevano a 157°. Fecht dà il punto di fusione 158-159°. Non ostante ripetute purificazioni dal benzolo, non si ebbe all'analisi numeri sufficientemente esatti.

	Trovato		Calcolato per $C_{10}H_{10}O_2N_2$
N	14,13	14,20	14,74

Però abbiamo voluto preparare, pel confronto diretto, il composto ottenuto seguendo la prescrizione del Fecht, ed ebbimo un prodotto, che fondeva pure a 157° e, mescolato al nostro, non ne abbassava il punto di fusione.

Tuttavia, per maggiore sicurezza, ci sembrò desiderabile di separare la aldeide anche in forma dell'*ossima*. Al liquido primitivo, ridotto per concentrazione a bassa pressione ad un quarto del suo volume, abbiamo aggiunto una soluzione di cloridrato d'idrossilammina (3 grammi). Dopo qualche tempo si separarono mammelloncini colorati lievemente in giallo (1.3 gr.).

(1) L. Annalen, vol. 165, pag. 285 (1873).
(2) Berichte, vol. 38, pag. 1272 (1905).

Dal filtrato si ottenne, per estrazione con etere, dell'altro prodotto, che potè essere facilmente liberato dall'acido piromucico rimasto inalterato per mezzo del benzolo, in cui l'ossima non si scioglie neppure a caldo. Quest'ultima venne infine purificata dall'etere. Si ebbe così una massa bianca cristallina, che deflagra verso i 130°.

Analisi:

	Trovato	Calcolato per $C_4H_5O_3N$
C	41,92	41,73
H	4,73	4,35
N	12,31	12,17

Infine, seguendo le indicazioni di Fecht, abbiamo trasformato l'ossima nell'etere dimetilico dell'acido fumarico (trasformazione di Beckmann), che fonde a 102°.

Acido cinnamico. — In 4 bottiglie da 5 litri vennero esposti complessivamente 40 grammi di questo acido con 200 d'acqua, dal 25 aprile al 9 dicembre. Il loro contenuto era formato da un liquido colorato in giallognolo e di una massa cristallina brunastra.

Quest'ultima venne separata per filtrazione: essa era formata dall'acido rimasto inalterato e dal polimero, *acido α-trussilico*, dal punto di fusione 277-278°, che tanto noi [1] quanto Riiber [2] osservammo formarsi dall'acido cinnamico alla luce. Da 10 grammi di acido cinnamico ne ottenemmo 6,5 grammi.

Il filtrato conteneva *aldeide benzoica*, che venne separata in forma dal suo fenilidrazone dal punto di fusione 152°, ed inoltre *acido benzoico* ed *acido formico*.

***

Cogliamo questa occasione per fare alcune osservazioni intorno ad un lavoro del dott. Giuseppe Inghilleri, pubblicato circa due anni fa, che tratta di una sintesi di materie zuccherine (sorbosio) alla luce [3]. Siccome ci parve che il detto lavoro contenesse alcune inverosimiglianze, lo abbiamo subito rifatto per nostra curiosità, ma senza attribuirvi altra importanza. Ora peraltro vediamo che i risultati dell'Inghilleri sono ricordati nella letteratura fotochimica e riportati anche in un recente trattato di chimica biologica [4]; crediamo però necessario di rendere noto che noi non li abbiamo potuti confermare.

(1) Vedi la nostra VI Nota. Questi Rendiconti, vol. 12, II, pag. 529 (1903).

(2) Berichte, vol. 35, pag. 2908. Vedi anche I. Bertram e R. Kürsten, Berichte, Ref., vol. 28, pag. 387 (1895).

(3) Zeitschrift für physiologische Chemie, vol. 71, pag. 105 (1911).

(4) Victor Grafe. Einführung in die Biochemie, 1913, pagg. 34 e segg.

Noi abbiamo ripetuto l'esperienza descritta dall'Inghilleri, esponendo alla luce 200 cc. di formalina al 40 % e 12 grammi di acido ossalico cristallizzato, in due tubi, dal 26 maggio al 1° novembre; ma non abbiamo ottenuto che 0.4 grammi di un residuo gommoso, quale si ha pure, sebbene in minore quantità, per completo evaporamento della formalina del commercio.

Anche questa volta vogliamo ricordare l'aiuto prestatoci dal dottore G. B. Bernardis.

Geologia. — *La zona serpentinosa della Liguria occidentale.* Nota I del Socio Carlo De Stefani.

La regione che esamino è situata fra Scrivia e Polcevera ad est, Bormida e Letimbro a ovest, il mare a sud, la valle del Pò a nord.

Le roccie serpentinose della Liguria occidentale erano state fin dal 1846 attribuite dal Pareto al terziario insieme con quelle del rimanente Appenino, opinione seguìta da altri, e anche da me, fino a che nel 1883 Issel e Mazzuoli [1] con un accurato studio compiuto nel versante destro della valle di Polcevera sostennero che le Serpentine e le rocce concomitanti situate a ponente dei calcari triassici erano più antiche di quelle veramente eoceniche situate a levante, e più antiche dei calcari. Come avviene, specialmente in geologia, quando autorevoli scrittori emettono una nuova opinione con sussidio di replicate osservazioni locali, accettai io pure quest'ultima opinione, non si però che col tempo si venissero formando in me dei dubbî, parziali da prima, poi sempre crescenti, fino a che fui indotto ad una convinzione diversa ed a tornare all'opinione antica del Pareto.

Ne dò ora le ragioni, adducendo una serie di spaccati, secondo i miei appunti.

Intanto nel 1911 Termier e Boussac [2] pubblicarono su queste regioni una Nota nella quale sostennero:

1° Gli affioramenti del Trias fra Sestri Ponente ed Isoverde rappresentano i resti di un anticlinale.

2° La zona delle pietre verdi ad ovest e ad est dei medesimi appartengono ad un medesimo terreno solo diversamente metamorfosato.

3° La zona della valle Polcevera rappresenta una serie comprensiva di terreni post-triasici.

(1) L. Mazzuoli ed A. Issel, *Nota sulla zona di coincidenza delle formazioni ofiolitiche eocenica e triasica della Liguria occidentale* (Boll. R. Com. geol., 1884, n. 2).

(2) P. Termier et J. Boussac, *Sur l'existence dans l'Appennin Ligure au nord-est de Gènes d'un passage latéral de la série cristallophyllienne dite des schistes lustrés à la série sédimentaire ophiolitique de l'Appennin* (C. R. Acc. des Sc., Paris, tome 152, pag. 1361, 1811).

Che questa ultima zona sia post-triasica non è una novità: solo i due autori non la ritengono tutta eocenica.

Nella prima e nella seconda proposizione convengo pienamente, salvo lieve modificazione alla prima.

Il Franchi ha di poi riesaminato la questione ma non la definisce in modo sicuro (1).

Premetto un cenno sui calcari triassici e sulle rocce silicee che direttamente li sorreggono, accettando per queste la successione stabilita da Issel, Rovereto e Zaccagna per tutta la Riviera di Ponente.

Queste rocce che appaiono alla base dei calcari triassici sono: Quarziti, Anageniti, Puddinghe silicee, inferiormente alternanti con galestri verdi e rossi o filladi molto alterate. I citati Autori le attribuiscono, sebbene non con piena sicurezza, al Trias inferiore, perchè a Castagnabanca, fuori della regione da me presa in esame, fu trovata una, bivalve ritenuta *Myacites fassaensis* prima, *Estheria*? poi.

In Provenza a Hyères ed ai Six Fours secondo il Bertrand e altri i grossi banchi di Quarzite formano la parte superiore del sistema delle Filladi e sottostanno al Permiano fossilifero: secondo la carta geologica di Francia invece essi vi sovrastano. Nell'Appennino toscano Puddinghe e Quarziti abbastanza somiglianti, si trovano nel Monte Pisano, dove costituiscono il tipo del così detto *Verrucano*, soltanto sotto il Carbonifero superiore (2). Alcuni strati di Puddinga, però alquanto diversi, nella Valle della Bormida in Liguria si trovano sotto il Carbonifero medio. Nelle Alpi Apuane, p. e. nel Monte Corchia e nel pizzo d'Uccello, rocce litologicamente identiche, le quali in antico erano qualificate per Porfido, si trovano, come in Liguria, immediatamente alla base del Trias e potrebbero pur esse attribuirsi al Trias inferiore; ma solo in via di ipotesi, perchè al di sotto succedono immediatamente rocce del Siluriano medio: non si sa quindi se sotto il calcare Triassico Apuano sieno rappresentati pure strati del Permiano e del Carbonifero o del Devoniano,

(1) S. Franchi, *Relazioni preliminari sulla campagna geologica dell'anno 1911* (Boll. R. Com. geol., vol. XLIII, 1912, pag. 41). Egli, e così le carte più recenti del Comitato geologico attribuiscono le pietre verdi situate ad ovest dei calcari triassici al secondario, escluso il trias inferiore, quindi le ritengono non più sottoposte ai calcari come Issel e Mazzuoli, ma sovrapposte. Infatti lo sono, ma vedremo che non si possono distinguere dalle pietre verdi eoceniche situate ad est.

(2) Dove la puddinga del *Verrucano* del Monte Pisano è sciolta e disgregata come a Cucigliana essa ha componenti e caratteri identici a quella della Liguria occidentale supposta triassica. Solo contiene in più Tormalinite in straterelli alternanti col Quarzo, spostati e scontorti prima di diventare ghiaie. Le ghiaie quarzose Pisane e Liguri derivarono probabilmente dallo sfacimento d'un granito, come simili ghiaie dei Lidi di Capo Corso. I banchi del *Verrucano* Pisano stanno sotto il Carbonifero Stefaniano e sopra Quarziti con bivalvi d'incerta classificazione, probabilmente Devoniane, che andrebbero paragonate con quelle, pure incerte, di Castagnabanca in Liguria.

quali si trovano nel Monte Pisano ed all'Isola d'Elba, e d'altra parte i calcari Triassici sembrano posare con trasgressione stratigrafica sopra rocce più antiche, come avviene dell'Infralias, e talora mancano completamente fra le rocce antiche e quelle più recenti di essi.

Nel dir ciò io mi fondo sull'osservazione diretta degli strati e dei fossili, del resto già noti.

Pur provvisoriamente accetto l'attribuzione al Trias inferiore delle Quarziti e delle altre rocce sottostanti direttamente ai calcari triassici di Liguria.

Fossili, tra Genova e Savona non ne ho trovati; soltanto sulla superficie degli strati delle Filladi cloritose ad Arenzano ho trovato una rete di tali impronte da dare idea di quelle dell'*Helminthoidea labyrinthica* Heer; ma simili impronte si trovano i tutti i terreni pure antichi ed io le trovai anche nel Paleozoico del Monte Pisano; d'altra parte gli strati di Arenzano sono così alterati che io non mi fido troppo neppure di affermare che veramente si tratti di impronte organogeniche.

Compaiono le dette Quarziti e Filladi fra Savona e Genova, in pochissimi strati, a Voltaggio, ad Arenzano.

I calcari triassici nella presente regione si possono così distinguere, cominciando dal basso:

1. Calcari compatti cerulei, chiari, alquanto magnesiaci, che io pel primo (1) notai essere identici ai *Grezzoni* i quali stanno alla base della formazione marmifera nelle Alpi Apuane.

2. Calcari cerulei scuri, compatti, sottilmente stratificati, talora con qualche strato siliceo, spesso molto schistosi, scuri.

3. Calcari terrosi, brecciosi, con frammenti di calcare compatto scuro e di schisti verdognoli.

I primi rispondono al *Muschelkalk*, come attesta la serie dei fossili, sebbene per lo più difficili ad aversi ben conservati, nelle Alpi Apuane. In Liguria, a ponente di Savona, nell'isola di Bergeggi, trovai sicuramente la *Retzia trigonella* Münst., con altri Brachiopodi, con *Gyroporellae*, *Dactyloporae*, Encrini. Nella regione che ora consideriamo quasi può dirsi che i fossili manchino, ad eccezione di minute foraminifere mal conservate, quasi ovunque presenti. Nel Bric del Gazo, a levante, negli strati più schistosi e più scuri trovai delle piccole *Gyroporellae* diverse da quelle di Carcaraia nelle Alpi Apuane, e nel calcare chiaro indizî di Crinoidi, come a Cogoleto,

(1) C. De Stefani, *Sulle serpentine italiane* (Atti del R. Ist. Veneto, serie VI, vol. II, Venezia, 1884), pag. 8, in nota; *L'Appennino fra il Colle dell'Altare e la Polcevera* (Boll. Soc. geol. italiana, VI, pag. 261), 1887; *I grezzoni triassici nell'Appennino Ligure e nelle Alpi Marittime* (Processo verbale della Società toscana di scienze naturali 13 novembre 1887, pag. 8).

oltre alle solite indeterminate foraminifere che ho trovato anche sull'Iso, a Cogoleto e quasi per tutto.

Il Franchi ai Torbi trovò univalvi; il Rovereto rammenta altrove delle *Diploporae*. Nei Grezzoni formanti ghiaie entro i conglomerati oligocenici trovai parecchî Gasteropodi a Celle, e congerie di grossa *Gyroporella* cfr. *triasina* Sch. a Celle e alla Sella sul Letimbro.

I calcari cerulei schistosi rispondono bene ai calcari cerulei con selce ed ai *Bardigli*, talora schistosi, delle Alpi Apuane. Questi alla Cappella presso Seravezza e nell'Alpe di Tenerano contengono grossi *Megalodus*; alla Cappella pure grandi *Pseudomelaniae* e resti di Sauriano. Li attribuisco perciò al *Dachstein* al Trias superiore. Anche Termier e Boussac, con singolare concordanza, però in base ad osservazioni da essi fatti nelle Alpi francesi, li attribuiscono alla medesima età.

Calcari terrosi, brecciosi, nelle Alpi Apuane se ne trovano a parecchi livelli specialmente alla base degli schisti del Trias superiore, e sopra questi alla base dell'Infralias. Nell'Appennino Ligure essi coprono direttamente gli altri calcari triassici e andranno attribuiti in generale al Trias superiore, senza escludere che in qualche caso giungano all'Infralias.

Nelle Alpi Apuane la serie triasica si chiude con altri strati di schisti lucenti, quarzosi, sericitici, i quali mancano in quei luoghi che ora esaminerò, ma probabilmente compaiono sopra i calcari triassici più ad occidente, a nord di Sestri Ponente, ad Arenzano, forse anche a Bergeggi dove altra volta, fidandomi della comune attribuzione delle Filladi ad età antica, ritenni che esistesse un rovesciamento, da altri poi interpretato come una faglia della quale non si vede traccia.

Ed ora passerò ad indicare i rapporti stratigrafici notati fra i calcari triassici e le rocce che direttamente li ricoprono. In tutto il resto della regione fino a Savona ed alla Bormida i calcari triassici stanno sottoposti alle medesime rocce; ma siccome le chiavi dell'età precisa là non si troverebbero, così, non ne parlerò quì.

La regione esaminata è come un quadrato. Nel lato orientale parallelamente alla Polcevera ed alla Scrivia si estendono in gran numero e con grande regolarità allungate sul meridiano le ellissoidi di calcare triassico fra Voltaggio a nord, il mare a sud. Qualche altro lembo sta lungo il mare, e qualche altro isolato sta nel mezzo o presso il lato occidentale.

Comincerò dal lembo più settentrionale del lato est, da Voltaggio.

Voltaggio.

A Voltaggio sulla sinistra del Lemmo sono alcuni piccoli lembi riconosciuti triassici da Issel e Mazzuoli ed ora anche dal Sacco, nel Bric Brogie, al Lago, ed al Castello di Voltaggio. Sono costituiti da Grezzone interamente isolato in mezzo a terreni schistoso-argillosi eocenici. Quello del Castello

posa sopra Quarziti compatte, verdi, a sottili strati, quasi verticali, diretti da nord-est a sud-ovest, del Trias inferiore, piritifere, e ciò che sul principio a qualche geologo lasciava luogo a dubbî, si è lo strettissimo suo rapporto coi calcari più recenti, eocenici immediatamente sottostanti alle Serpentine. In ispecie nella cava dalla parte di Voltaggio il *Grezzone* pende di circa 20° a S. 50 O.; mentre il calcare terziario in strati non molto alti e poco metamorfosati sta sovrapposto nelle parti più elevate e più esterne, con grande discordanza, sebbene alcune piegature abbiano implicato e strette insieme ambedue le rocce. Quest'ultimo calcare è disposto a cupola secondo la curva della massa sottostante. Sul confine trovasi una formazione di magnesite e di steatite. Presso le superfici di contatto la magnesite penetra brevemente alcune spaccature del calcare triassico ma poi anche più in basso molte volte ricopre di sottile patina candidissima e fina le spaccature. Qualche cosa di simile vidi all'esterno di una delle cave di *Grezzone* a Cogoleto presso il contatto con le rocce serpentinose sovrastanti. È palese secondo me la origine della Magnesite per via di acque che si provvidero di silicato di magnesia nelle sovrastanti e contigue serpentine e steatiti e lo distribuirono nel *Grezzone* in età recente, dopo che vi si erano formate le fessure. Il calcare triassico del resto non è alterato. È a notarsi che in prossimità di quei calcari triassici, come di quelli screziati probabilmente nummulitici dei quali dirò poi, di sotto alle alluvioni, o direttamente, escono le acque termominerali solfuree, probabilmente mineralizzate dalle piriti che si trovano nelle sottostanti quarziti del Trias inferiore.

Isoverde (fig. 1, 2, 3).

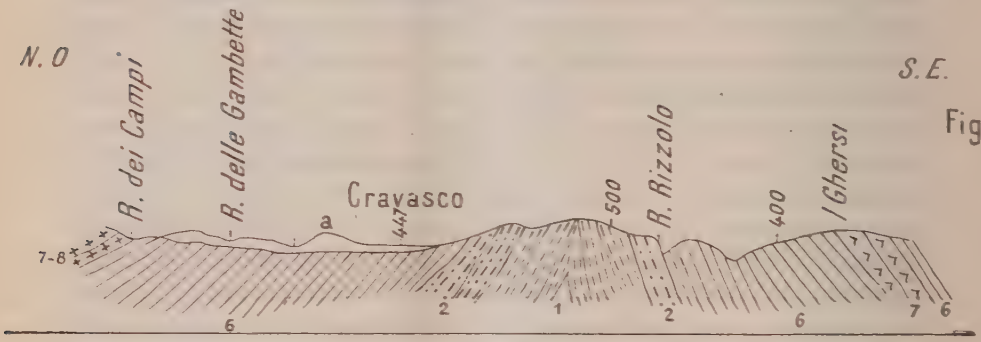
Quivi i calcari triassici formano un domo, o cupola ben distinta, non già un sinclinale come figura una carta del Baldacci.

La parte interna della cupola è formata dai *Grezzoni* del Trias medio, chiari, compatti, magnesiaci, in strati sufficentemente distinti, alternati a volte con sottili strati scistosi gialli, ma sovente screpolati da grosse fessure, o brecciosi, inferiormente pieni di vene domolitiche, senza fossili, salvo traccia di foraminifere: vi alterna qualche straterello di schisto giallo.

La periferia è costituita, salvo al ponte dell'Officina elettrica sul Rio di Prato Leone dove sono ridotti a pochissima altezza, da calcari di colore ceruleo cupo, alquanto ceroidi, molto schistosi, paragonabili non già al Retico ma al *Bardiglio* triassico delle Alpi Apuane (fig. 1, 3). Essi sono perfettamente concordanti col *Grezzone* quando si distinguano in questo i veri strati a contatto, non già le fessure trasversali che li dissimulano: all'esterno, in ispecie nel lato orientale, gli strati del *Bardiglio* sono di sovente molto contorti.

Lungo la periferia occidentale la parte schistosa, sotto forma di scisto plumbeo o di fillade scura quasi carboniosa (fig. 3), predomina sul calcare.

Nell'estremo sud-ovest sul Rio che viene da Prato Leone il *Bardiglio* passa in parte ad un calcare ceroide molto schistoso (fig. 2) che si potrebbe ritenere equivalente alla zona principale dei marmi delle Alpi Apuane la quale sta appunto fra Grezzoni e Bardigli o Calcari con selce. Ivi il calcare ha molte fessure e sulla sinistra del torrente, a monte della Fornace superiore vi si nota un profondo pozzo verticale, donde le acque si debbono perdere per scaturire altrove.



Fig

I calcari formano dunque una ellissoide, usando questa parola nel senso che le dànno i geologi, con asse maggiore diretto da est nord-est ad ovest

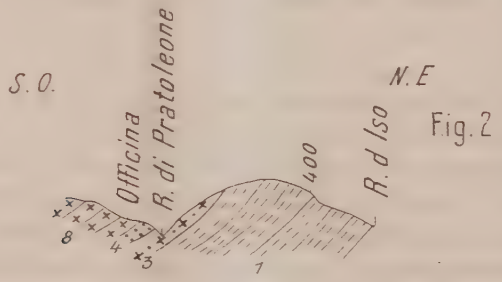


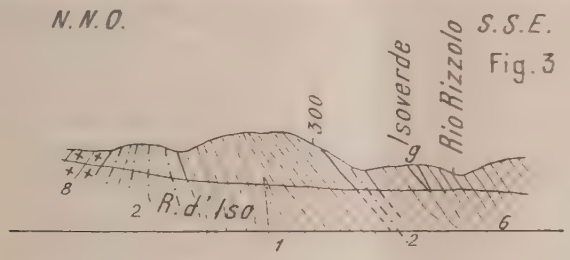
Fig. 2

sud-ovest, traversata dall'Iso. La struttura periclinale, pur notata da Termier e Boussac, è ben visibile ogni intorno, e lungo l'Iso quasi a metà dell'ellissoide si scorge la disposizione anticlinale. Per la natura litologica l'ellissoide calcarea sopravanza morfologicamente assai rispetto alle rocce friabili circostanti, e se ne vede nettamente la volta resecata dalla denudazione.

Lungo l'Iso (fig. 3) nel lato occidentale dell'ellissoide i *Grezzoni* presso il loro confine superiore pendono 45° a E. 20° S., nella parte più interna pendono ancora di 58° a E. 50° S. Lungo il Rio di Prato Leone (fig. 2), sulla cui destra i *Grezzoni* occupano solo pochi metri quadrati sul viottolino

a valle della casa Noncian, nell'estremo sud-ovest dell'ellissoide, scendono di 45° a S. 10° O.

I *Bardigli* ed i calcari ceroidi in strati ben distinti, soltanto nella parte settentrionale più alta del poggio calcareo scendono di 50 a 60° verso S. 10 E. (fig. 1). Nel lato orientale, pur sempre sull'Iso, verso Isoverde (fig. 3), pendono 45° a sud; sulla sinistra del Rio di Prato Leone a valle



del Ponte dell'Officina elettrica (fig. 2) hanno pendenze di 25° a S. 10 O., e più a monte, sopra la Fornace superiore, i calcari schistosi alquanto ceroidi pendono ad ovest 10 a O. 10 S.

Spiegazione dei segni

1 Grezzone. *Trias medio*
2 Bardiglio. *Trias superiore*
3 *Calcari ceroidi*
4 *Scisti e calcari terrosi*
5 *Brecciole di calcare grigio. Infralias*
6 *Schisti, Calceschisti, Arenarie, Calcari. Eocene superiore*
7 *Serpentine, Lherzoliti.* „ „
8 *Diabasi* „ „
9 *Tufi serpentinosi g. Tufi gessificati*
a *Alluvioni*

Scala di 1: 25000

Risalendo lungo il lato nord-ovest sull'Iso, verso Casa Buzzano, pendono ad ovest. Nell'estremo sud orientale sul Rio di Prato Leone chiudono l'ellissoide, e sono coperti da strati alti pochi metri di calcare giallastro terroso scistoso (fig. 2), con piccole e sottili lenti di schisto verde, come a Cogoleto, identici a quelli che in più tratti delle Alpi Apuane chiudono la serie dei calcari triassici e stanno immediatamente sotto od in mezzo agli scisti del Trias superiore.

Le rocce successive per età ai calcari non coprono la cupola sorpassandola da una parte all'altra; però la cingono tutta con inclinazione periclinale. A levante (fig. 1, 3) è estesissima serie di schisti argillosi, lucenti, neri, plumbei, scuri e giallastri, a strati per lo più molto contorti, traversati da frequenti ed intricate vene di calcite, accompagnati talora da strati scistosi calcarei, quasi veri Calceschisti, e raramente da sottili strati di arenarie scistose o durissime come la *Pietraforte* dei Toscani. Contengono banchi scarsi di Diabasi e di Gabbri; ma più Saxoniti a Olivina ed Enstatite, impropriamente dette Lherzoliti, e Serpentine (il così detto marmo Polcevera verde), coi rispettivi Tufi (Oficalce, Spilite), che sono molto frequenti: però i banchi o lenti si ripetono a poche riprese, non sono continui e non hanno grandi altezze. I più alti e più estesi si trovano nella parte settentrionale alla Pietra Lavezzara e lungo l'alta Polcevera. Banchi di Tufo calcareo-serpentinoso ristrettissimi per ampiezza e per altezza si notano nel livello inferiore poco sopra i calcari triassici a Isoverde dietro la chiesa sul torrente Rizzolo e poco sotto le case popolari lungo l'Iso, e presso a poco nella stessa situazione sulla destra del Rio di Prato Leone sotto il piano del Gallaneto. Il lembo calcareo-serpentinoso dietro la chiesa d'Isoverde è convertito in Gesso (fig. 3), probabilmente per opera di qualche sorgente minerale uscente presso i calcari, ora cessata, pari a quelle che tuttora sorgono dappresso ai calcari di Voltaggio.

Le rocce sedimentarie da questo lato sono per lo più poco alterate ed hanno aspetto relativamente recente. Le pendenze sono in generale verso est, a ridosso cioè dei calcari triassici; anzi, più dappresso a questi, p. e. alla Campana sotto la via provinciale di Voltaggio pendono, coerentemente ad essi, fin di 50° a est 20 sud. Deviazioni locali limitate sono, naturalmente, data la contorsione degli strati, frequentissime. P. e. presso S. Gottardo hanno inclinazione di 60° a nord 10 est. Verso il Gallaneto diventano fino orizzontali.

Questi medesimi schisti lucenti girano intorno alla parte settentrionale dell'ellissoide triassica sotto Cravasco fino all'Iso (fig. 1) e ben li videro il Sacco e il Rovereto. Forse conterranno qualche sottile banco di Serpentina; ma quelli che Sacco segna quà e là verso l'Iso, mi parvero in gran parte massi grandiosi di roccia Diabasia franata dalle pendici del M. Taccone. Gli strati pendono a nord-ovest con angoli forti, coprendo l'ellissoide triassica, e terminano all'Iso quasi a mo' di ampio cuneo. L'estesa conca alluviale di Gravasco (fig. 1) nasconde gl'immediati rapporti con le rocce verdi. Dubitai io pure da prima come il Sacco che la conca fosse riempita da materiali morenici scesi dai Monti Lecco (1072 m.) e Taccone (1113 m.), ma non ne trovai indizî, e ritengo si tratti di semplici alluvioni accumulate per il facile sfacimento cui vanno soggetti gli schisti testè indicati e per lo strozzamento che la barriera calcarea oppose alle acque scendenti a formare il Rio d'Iso.

Ad ogni modo le rocce verdi che costituiscono il fondo del torrente sotto la conca e le pendici sovraincombenti ad essa lungo la destra del Rio dei Campi, tanto nel Bric di Guana come nel Monte Taccone con le pendenze di 25° e più verso ovest dei loro banchi e delle reciproche intercalazioni accennano a sovrapporsi agli schisti lucenti indicati (fig. 1), a somiglianza delle rocce verdi assai più limitate del lato sud-est ed est dell'ellissoide. Sono esse Serpentine sottilmente stratificate, e Lherzoliti, Gabbri dei soliti, ed assai più frequentemente Diabasi rossi o verdi, simili a taluni che si trovano in Valle Polcevera; però assai frequentemente alterati, con elementi cloritici e anfibolici, sì da parere talora anfiboliti verdi, circostanza, quest'ultima, che non apparisce in tal modo fra le rocce verdi del rimanente Appennino.

Dalla destra del Rio d'Iso fino al Rio di Pratoleone queste rocce verdi stanno a diretto contatto coi calcari e li ricoprono (fig. 3), trovandovisi alla base talora una sottile brecciola serpentinosa come a levante, coprendo altresì nell'ultimo tratto i calcari terrosi con scisti verdi che ho attribuito al Trias superiore. Dal Rio di Prato Leone verso sud-ovest fino a raggiungere il già descritto versante d'Isoverde a sud-est, rocce scistoso-calcaree sedimentarie si interpongono di nuovo fra il Trias e l'alta serie delle rocce verdi. Sono al solito Calcescisti nettamente stratificati, cerulei o chiari talora arenacei, con vene di calcite, e Filladi lucenti molto scure, con macchie ferruginose, che dominano un po' in alto, p. e. nei lavori che si fanno per le nuove officine sull'Iso, e che del resto sono identici a quelli che in minori proporzioni si trovano più lontano a sud-est sull'Isoverde a Campora, presso la confluenza del Rio di San Martino, e altrove. Fra queste, le rocce calcifere hanno una certa somiglianza coi *Bardigli* della zona triassica; ma sono assai meno calcaree e meno scure.

Queste rocce che cingono l'ellissoide triassica a sud ovest fra Casa Nonscian, C. Ciappa e il Gallaneto, formano una zona inferiore alle rocce verdi, rispondono ai Calceschisti sottostanti a queste rocce in regioni situate più a ponente, e continuano con quelle assai più estese nel lato sud-est dell'ellissoide, come raffigura anche il Sacco. Esse continuano il giro attorno ai calcari e pendono come questi verso ovest a nord di Casa Nonscian, poi a sud di questa verso ovest 10 nord di 60°, poi attorno Casa Ciappa verso sud 10 ovest di 40°. Ma a valle del Ponte sulla via rotabile che dalle nuove Officine porta ad Isoverde pendono già ad est.

Gallaneto (fig. 4).

In fondo al Rio che scende da sud-ovest verso il Gallaneto trovasi un breve affioramento di *Grezzone*, coperto per un certo tratto, specialmente a valle e lungo la pendice destra, da lieve striscia di calcare scuro scistoso comparabile al *Bardiglio*.

Questo piccolo affioramento triassico conformato a cupola non è in contatto con la ellissoide d'Isoverde e non ne continua nemmeno precisamente la direzione. La direzione apparente dell'affioramento è quella stessa del Rio da sud sud-ovest a nord nord-est; ma anche sostanzialmente queste rocce triassiche puntano con angolo ragguardevole contro la direzione dell'ellissoide precedente, quantunque forse ne siano una semplice appendice, perchè a valle, verso il Gallaneto, tanto i pochi strati del *Bardiglio* quanto gli schisti recenti sovrastanti inclinano a sud 10 ovest di circa 25° accennando all'el-

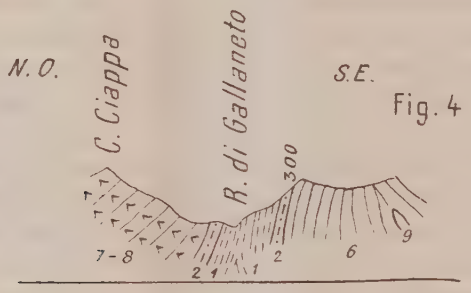


Fig. 4

lissoide d'Isoverde. Probabilmente le rocce triassiche avevano già risentito dei movimenti prima della sovrapposizione dei successivi terreni locali; però si vede che ne hanno risentiti anche dipoi insieme a questi in senso tanto orizzontale quanto verticale.

Gli strati, talora molto scontorti, che circondano l'affioramento del Gallaneto, sono quelli stessi che cingono a sud-ovest l'ellissoide d'Isoverde, sebbene le pendenze sieno diverse ed in parte contrastanti per l'indipendenza delle due cupole. Si tratta di calceschisto bigio e di fillade gialliccia o bigio-chiara, o plumbea, pendente a destra del fosso presso il Gallaneto a sud 10 ovest, a questo paese ad ovest 20 sud di 25°, e poco a valle a sud; mentre poi scendendo verso il Rio d'Iso assumono la generale pendenza verso est.

L'unità dei calceschisti e dello scisto filladico che ricoprono il lembo triassico ad ambedue i lati della valle, a levante ed a ponente, è evidente. La loro zona inferiore non contiene lembi serpentinosi; bensì la massa delle rocce verdi che sta a ponente si trova sovrapposta alla medesima. Qualche minimo lembo di *Grezzone* spunta nella parte più alta del Rio di Gallaneto perchè scendendo pel viottolo che vien dalla Caffarella ho veduto nel Rio qualche masso sperduto troppo grande per essere stato trasportato dal basso. Forse quel *Grezzone* è in rapporto con le piccole masse che il Franchi ha notato ad ovest e a nord della Caffarella e che io non ho visto.

San Martino (fig. 5, 6).

Questo piccolo lembo triassico sta a ponente di S. Martino a sinistra del Rio omonimo, sul medesimo allineamento dei precedenti, non però nel diretto prolungamento, poichè la massa ha direzione inclinata rispetto al Trias del Gallaneto, e quasi normale alla massa d'Isoverde. Ciò, pur sempre ad attestare gli svariati spostamenti anche recenti verificatisi nelle rocce della regione.

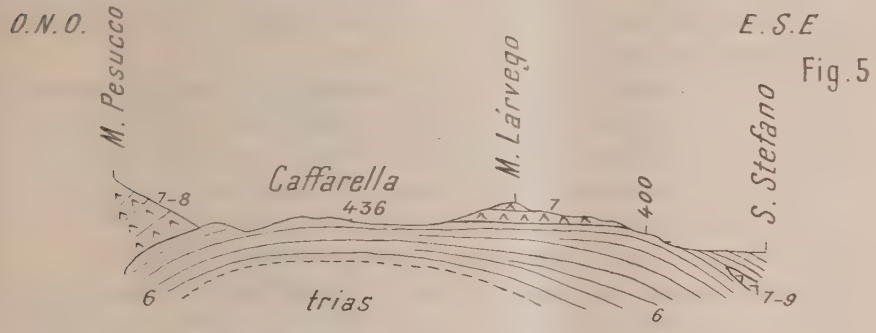


Fig. 5

Sul Rio comparisce per pochi metri il *Grezzone* giallastro (fig. 6) coperto da calcare terroso pur giallastro. Succedono strati di questo calcare terroso con frammenti di calcare scuro, e con lenti di fillade cerulea, lucente e di schisti quarzosi, rasati, verdognoli con macchie di Limonite e cristallini di Pirite per lo più alterata in Limonite. Ritengo questi strati appartenenti al Trias superiore.

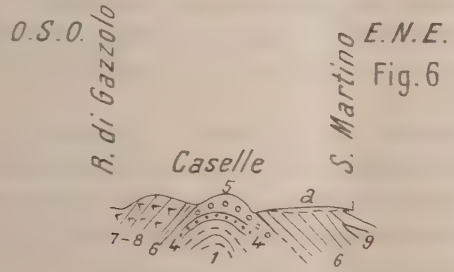


Fig. 6

Ma la piccola, pur principale massa stratigraficamente sovrastante che si estende verso le Caselle e che viene scavata per calce, è costituita da un calcare breccioso grigio-cupo (fig. 6), sperso in una massa terroso-calcarea, compatta, pur sempre giallognola, il tutto senza fossili. Essa non circonda

completamente i *Grezzoni*, mostrandosi anche in questa ellissoide quelle discontinuità che si notano nelle altre.

Attribuisco questi strati all'Infralias. Calcari simili si ripetono in mezzo all'Infralias nelle Alpi Apuane.

I soliti terreni indicati in addietro girano tutto intorno e ricoprono il Trias. Però dal lato di ponente lo strato alquanto scontorto dello schisto argilloso, arenaceo, lucente, ceruleo, sedimentario è ridotto a pochi metri, cui succedono immediatamente, pendenti sempre ad ovest, come lo schisto, letti di Serpentina verde con Asbesto indi più alte masse di Diabasi alterati, poi di Lherzolite e nuove Serpentine e Gabbri con Smaragdite verde della grande massa occidentale.

A levante invece, al disotto delle alluvioni di S. Martino spuntano schisti calcarei ed arenacei chiari più ristretti lungo il Rio, più estesi a nord verso il Gallaneto. Lungo il Rio vengono al di sopra sottili lenti della solita brecciola o tufo serpentinoso oficalcitico indi gli schisti scuri calcarei e filladici di tutta la valle della Polcevera pendenti ad est. Questi schisti calcarei verso il Rio di S. Martino pendono 20° a sud.

A settentrione, come dicevo, andando verso la Caffarella (fig. 5) e scendendo verso il Trias del Rio di Gallaneto, calceschisti a lastre, calcari scuri, schisti filladici plumbei assumono maggiore altezza, formano da se una cupola evidente ad ampio raggio e si sottopongono direttamente alla grande massa serpentinosa occidentale i cui lembi estremi si protendono verso oriente a ricoprire la cupola e confermano la immediata continuazione dei lembi della gamba orientale con la gamba occidentale.

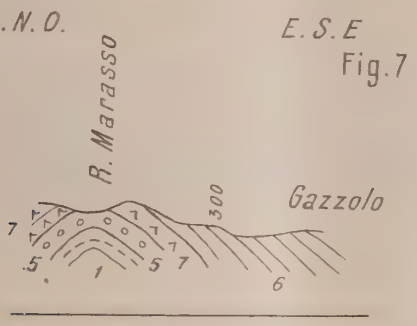
Infatti alla Caffarella (fig. 6) gli schisti diventano affatto orizzontali e le Lherzoliti provenienti dal Monte Pesucco, ivi pendenti ad ovest si incurvano, diventano orizzontali, tali si mantengono, dopo sorpassata l'interruzione del solco vallico, nel monte Larvego e nelle sue pendici a nord, indi s'incurvano ed accennano a penetrare per breve tratto, prima di scomparire completamente, in mezzo agli schisti della Valle dell'Iso e della Polcevera pendenti ad est.

Ivi, ripeto, l'unicità delle formazioni occidentale ed orientale non potrebbe essere più evidente, sebbene ivi pure le masse serpentinose diabasiche finiscano per arrestarsi ad oriente. Nella sostanza hanno ragione Termier e Boussac quando affermano che il Trias, se non come anticlinale unico, sebbene sotto forma di ellissoidi separate, passa sotto il colle della Caffarella come in un *tunnel*.

Rio Marasso (fig. 7).

Quasi nella diretta continuazione della massa di S. Martino, sulla destra del Rio Marasso, in fondo e presso il suo termine è altra piccola massa principalmente costituita da calcare terroso-giallastro del Trias superiore, e

di calcare grigio-cupo breccioso dell'Infralias che viene scavato per calcina. Ivi pure la Serpentina copre ad anticlinale la massa e dalla sinistra del Rio passa sulla destra dove poi si sottopone alle solite rocce schistose del colle di Gazzolo pendenti come le altre ad est.



Io non vi ho notato la netta sottoposizione dello schisto del lato di ponente ai calcari, figurata da Mazzuoli ed Issel; bensì una situazione affatto opposta.

Monte Torbi, Casa Giachin, Tujo, Prati.

L'ellissoide ragguardevole di M. Torbi, principalmente costituita da *Grezzoni*, nella quale il Franchi trovò dei Gasteropodi, ricorda quella d'Isoverde e l'altra, che poi esamineremo, del Gazo. Ad est, ad ovest e a sud, il *Grezzone* è coperto da calcari scuri a lastre, talora con selce, del Trias superiore, attestanti la disposizione anticlinale. Ad occidente, alla Vaccarezza, succedono filladi argillose identiche a quelle del lato orientale, accompagnate da Calceschisti e sottostanti ad ambedue i lati a Serpentine ed a Lherzoliti con Olivina, Enstatite e Diopside, e Saxoniti con Olivina ed Enstatite. Il Sacco attribuisce gli schisti del lato occidentale ad età antica; mentre l'Issel ed il Rovereto in parte li equiparano a quelli del lato orientale. Invero litologicamente non diversificano.

Piccoli lembi di calcare triassico in parte isolati in mezzo ai medesimi schisti, in parte al confine fra la roccia serpentinosa a occidente e lo schisto a oriente, ma tutti coperti da rocce le quali con ininterrotta curva anticlinale passano da una parte all'altra della profonda valle nella quale essi compaiono, sono quelli di Nià di Puli e di Casa Giacchin, del Tujo inferiore, dei Prati.

Bric del Gazo (fig. 8).

È questa la massa calcarea più ragguardevole e in parte la più studiata.

Si può dire sia interamente costituita da *Grezzone*; sebbene nel lato orientale, lungo la Chiaravagna che salvo un poco nel suo termine meridionale ne segna il confine, alla Serra ed in altri punti saltuarî, vi sieno sovrapposti degli strati di *Bardiglio*, talora con selce, del Trias superiore, da non confondere per la sua struttura alquanto ceroide, pel colore, per la mancanza di fossili e di nuclei limonitici, pei rapporti stratigrafici, col calcare a selce del Lias inferiore.

In questo lato orientale, al Panigaro, il *Grezzone* è inclinato 45° ad est, verso la Serra diventa verticale; ma a nord torna pendente verso est. Sulla sommità del Gazo pare acquisti tendenza a curvarsi quasi a chiudere la cupola anticlinale. Nel lato occidentale il *Grezzone* spunta accidentalmente solo qua e là, senza altra roccia triassica che lo ricopra, sulla sinistra del

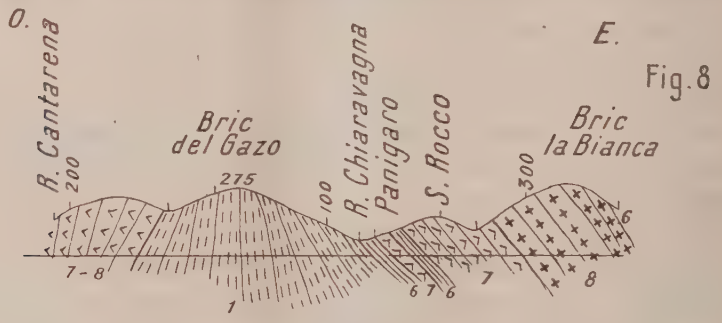


Fig. 8

piccolo Rio che lo confina quasi nettamente dagli altri terreni; ma è coperto da tale quantità di grandi massi franati che difficilmente si vede il contatto. Gli strati del *Grezzone*, qualora se ne possa bene osservare l'andamento, ciò che non sempre è facile, e prescindendo dalle solite fenditure, alle Calcinare più alte, ora abbandonate, pendono di 60° ad ovest 20 sud, immergendosi quindi sotto le rocce che stanno a destra del Rio e porgendo indizio di conformazione anticlinale della massa.

Ad ogni modo il non essere appariscenti la cerchia delle rocce triassiche sovrastanti al *Grezzone* e la conformazione ad anticlinale, ha potuto giustificare alcuni dubbî sull'età delle rocce circostanti, dubbî che, rispetto agli altri lembi triassici più difficilmente colà potevano essere eliminati.

Nel lato orientale ai calcari triassici succedono, con apparente concordanza e inclinati verso est, prima calcari scuri a lastre, minutamente screziati ma senza fossili, alti al più una ventina di metri, forse rappresentanti dei calcari ad *Helminthoidea*, poi altri calcari scistosi scuri e sottili strati filladici o arenacei, verdi, lucenti, rasati, con vene di quarzo, i quali, come sull'Iso, dappresso alla base racchiudono un lungo sottile banco di Serpentino. Dopo altri simili strati alquanto più alti vengono alte masse di Serpentino bastitico con vene di Asbesto e di Nefrite, con più scarsa Saxonite poco

alterata cui succedono alti Diabasi, spesso in sferoidi, verdi, rossastri, gialli secondo il grado di alterazione, con vene di Epidoto verde e di Laumonite, tuttavia con intercalazione di lenti schistose, rocce già bene illustrate da Mazzuoli e Issel. Tengono dietro gli schisti arenacei ed argillosi di Borzoli e della Polcevera pieni di irregolari vene di Calcite, pendenti ad est ma talora assai contorti ed anche pieghettati a zig-zag.

Nel lato occidentale del Trias del Gazo in qualche parte, al contatto, si osservano Lherzolite a Enstatite e Diopside, Serpentina con vene di Asbesto, oppure una Diabase convertita in Anfibolite molto schistosa, più raramente Gabbro, che ha sovente, come altrove nell'Appennino, struttura fluidale con sottili straterelli feldspatici e diallagici alternanti e successivamente pieghettati. Questi banchi in qualche punto sono separati dal Trias da poco alti strati di Calceschisti simili a quelli già notati, talora granatiferi, di Filladi alquanto micacee, di scisti anfibolici spesso a Glaucofane probabilmente in origine veri tufi diabasici, opinione nella quale mi trovo d'accordo per gli scisti a Glaucofane con Washington ed altri. Non vidi Quarziti.

Questi strati, quantunque localmente scontorti, e talora fittamente pieghettati a zig-zag, scendono nell'insieme verso ovest, e non ci si può sottrarre all'idea che la regione del Gazo sia conformata ad anticlinale come le altre, quantunque non si veda, come altrove, una diretta e completa continuazione della cintura occidentale con quella orientale.

Dall'estremità meridionale della massa calcarea scendendo lungo il solito Rio verso la Costa, il *Grezzone* seguita a spuntare qua e là in lembi isolati sotto la frana quaternaria pur con massi calcarei che ricopre anche la Serpentina del lato occidentale sulla destra del fosso e più in basso il Pliocene.

Un ultimo notevole lembo basso ed isolato fra il Pliocene comparisce alla confluenza del sopra detto Rio col Rio Cantarena a valle della ferrovia e della Costa sotto la Villa Ravaschio al Mulino di San Giovanni. Ivi un ultimo spunto di *Grezzone*, del quale non si vede la parte settentrionale, pende di 60° ad est 30° sud, ed è coperto a sud dal *Bardiglio* del Trias superiore sottilmente stratificato e alternato con qualche straterello schistoso scuro. A tratti gli strati ne sono verticali o anche leggermente invertiti cioè inclinati di 70° a nord 30° ovest; ma la pendenza normale è quella stessa del *Grezzone*, cioè ad est 30° sud. Succedono, concordanti, scisti arenaceo-micaceo quarzosi di quelli solitamente formanti la copertura delle rocce triassiche.

È interessante osservare che questo estremo lembo meridionale verso il mare non segue la direzione delle masse calcaree precedentemente descritte ma tende a girare verso ponente mostrando con ciò la tendenza a congiungersi con gli altri lembi più lontani a ponente verso il mare, di Cogoleto ed Arenzano, e facendo dubitare, contrariamente a quanto si ritiene, che pur da questa parte marittima il giro delle masse serpentinose durissime e re-

sistenti alla erosione meteorica e marittima si chiuda con periferia non molto lontana nè diversa da quella della spiaggia attuale.

Come dicevo la immediata controparte settentrionale di questo ultimo lembo, ed il suo contatto con le rocce verdi, coperti dal Pliocene e dal Quaternario, non si vedono.

Meccanica. — *Un integrafo per l'equazione differenziale dell'odografo relativo al movimento dei proiettili in un mezzo comunque resistente.* Nota del Corrisp. C. Pascal.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

Matematica. — *Resto nelle formule di quadratura, espresso con un integrale definito.* Nota del Corrisp. G. Peano.

Alcune formule di quadratura hanno il resto espresso mediante integrale definito. Tale è la formula di Taylor. Anche la formula sommatoria di Eulero ha un resto calcolato da Jacobi sotto forma d'integrale definito, e da cui si deducono le espressioni con valori medii. Caso particolare è la formula del trapezio:

$$\int_a^b fx\,dx = \frac{b-a}{2}(fa+fb) + \text{Resto},$$

ove

$$\text{Resto} = -\frac{1}{2}\int_a^b (x-a)(b-x)\,D^2 fx\,dx.$$

Di altre formule di quadratura si conosce solo il resto espresso mediante il valor medio d'una derivata. Tale è la formula detta di Simpson, e le formule di quadratura di Gauss, il cui resto fu calcolato dal prof. Mansion nell'anno 1887.

Di tutte le altre numerose formule di quadratura, non si conosce alcuna espressione del resto.

Il resto in ogni formula di quadratura si può sempre ridurre ad integrale, mediante la regola seguente. Uso i simboli del *Formulario mathematico* da me pubblicato, edizione 5ª, 1905-08:

$$R\varepsilon qF(qFq)\,\text{lin}\,.\,n\varepsilon N_1 : f\varepsilon(qFq)\,\text{integ}\,.\,\text{grad}\,f < n\,.\,\supset_f .\,Rf = 0 :$$

$$f, D^n f\varepsilon qFq : \supset .\,Rf = S\left\{R\left[\frac{(z-x)^{n-1}}{(n-1)!}\,\frac{1}{2}\,\text{sign}\,(z-x)\;z, q\right] D^n fx\;x, q\right\}$$

o espresso in linguaggio ordinario:

« Sia R una quantità funzione delle quantità funzioni di quantità; cioè supponiamo che Rf, l'R corrispondente ad f, sia un numero, tutte le volte che f è la caratteristica d'una funzione reale di variabile reale.

« Supponiamo che la funzione R sia lineare, o come si dice anche, distributiva: cioè $R(f+g) = Rf + Rg$: ed inoltre soddisfi ad alcune limitazioni di cui parleremo.

« Sono tali l'integrale di f, fra due limiti fissi; ed ogni funzione lineare ed omogenea dei simboli d'integrazione, di derivazione, di somme e di differenze finite sulla funzione f.

« Sia n un numero naturale; e supponiamo che comunque si prenda la funzione f, algebrica razionale intera, il cui grado sia però inferiore ad n, sempre si abbia $Rf = 0$: cioè il resto R sia nullo per tutte le funzioni intere di grado inferiore ad n.

« Allora sia f una funzione reale di variabile reale, avente la derivata d'ordine n (e quindi anche le precedenti). Il resto Rf, corrispondente a questa funzione f, si può esprimere mediante

$$\int_{-\infty}^{+\infty} (gx)\, \mathrm{D}^n fx \, \mathrm{d}x \,.$$

cioè mediante l'integrale, da $-\infty$ a $+\infty$, del prodotto d'una conveniente funzione gx, per la derivata d'ordine n della f.

« Il fattore gx per cui moltiplicheremo la derivata d'ordine n, è il valore del resto R corrispondente alla funzione

$$\frac{(z-x)^{n-1}}{(n-1)!}\,\frac{1}{2}\,\mathrm{sign}\,(z-x),$$

in cui la variabile è z, che assume tutti i valori reali.

« Sign z, « il segno di z », è la funzione discontinua, che per $z > 0$, ha il valore $+1$, per $z < 0$, vale -1: e sign $0 = 0$: e della quale si hanno espressioni analitiche semplicissime ».

Si può cambiare un po' la forma del resto, introducendo un altro fattore di discontinuità:

$$x \varepsilon \mathrm{q} \,.\, \mathfrak{O} \,.\, \varphi x = \frac{1}{2}\,(1 + \mathrm{sign}\, x)\,;$$

φx è quella funzione di x, che per x positivo vale $+1$, e per x negativo vale 0. Si ha:

$$x \varepsilon \mathrm{q} \,.\, \mathfrak{O} \,.\, \mathrm{sign}\, x = 2\varphi x - 1 = 1 - 2\varphi(-x)\,.$$

Sostituisco questi valori di sign x nell'espressione precedente del resto: osservo che per ipotesi il resto corrispondente alla funzione intera $\dfrac{(z-x)^{n-1}}{(n-1)!}$

ove varia z, è nullo; ed ho una seconda espressione del resto:

$$Rf = S\left\{ R\left[\frac{(z-x)^{n-1}}{(n-1)!}\varphi(z-x)\,|\,z\,,\,q \right] D^n fx\,|\,x\,,\,q \right\}$$

ovvero una terza:

$$Rf = (-1)^n S\left\{ R\left[\frac{(x-z)^{n-1}}{(n-1)!}\varphi(x-z)\,|\,z\,,\,q \right] D^n fx\,|\,x\,,\,q \right\}.$$

Si ottengono altre espressioni, aggiungendo alla funzione $\frac{(z-x)^{n-1}}{(n-1)!}\varphi(z-x)$, ove varia z, della seconda espressione un polinomio arbitrario di grado $n-1$ in z.

La ricerca del fattore gx tale che $Rf = \int_{-\infty}^{+\infty} (gx)\,(D^n fx)\,dx$ si può fare come segue. Considero una funzione f, la cui derivata d'ordine n è nulla da $-\infty$ ad un valore x, vale 1 da x ad un valore $x' > x$, e vale 0 da x' a $+\infty$. Siccome questa derivata è discontinua in x ed x', in questi punti si dovrà parlare di derivate destre e sinistre, o di derivata generale. Una funzione f, la cui derivata n-esima ha le proprietà volute è:

$$\frac{(z-x)^n}{n!}\varphi(z-x) - \frac{(z-x')^n}{n!}\varphi(z-x').$$

Allora $Rf = \int_x^{x'} gx\,dx$, e

$$gx = \lim_{x'=x} \frac{Rf}{x'-x} = \lim R\left[\frac{(z-x)^n\varphi(z-x) - (z-x')^n\varphi(z-x')}{n!\,(x'-x)}\,|\,z\,,\,q \right].$$

La quantità di cui si prende la R è un rapporto incrementale, col segno —; il suo limite è la derivata rispetto ad x; questa derivata si fa come se $\varphi(z-x)$ fosse costante; invero per $z > x$, $\varphi(z-x) = 1$, e anche, per $x < x' < z$ sarà $\varphi(z-x') = 1$; e per $z < x$, sarà $\varphi(z-x) = \varphi(z-x') = 0$. Fatta la derivata, si ha:

$$gx = R\left[\frac{(z-x)^{n-1}}{(n-1)!}\dot{\varphi}(z-x)\,|\,z\,,\,q \right]$$

che sostituito nella espressione Rf, qualunque sia f, dà la seconda forma del resto cercato.

La proprietà fondamentale della funzione lineare R è

$$R(f+g) = Rf + Rg.$$

Di qui, se m è un numero razionale, si deduce $R(mf) = m(Rf)$. Per pas-

sare al caso di m irrazionale, Cauchy suppose la continuità della R. anche nel caso semplicissimo in cui la variabile f, di cui si prende la R. sia un numero. Altri fecero ipotesi meno restrittive. Il *Formulario* tratta solo delle funzioni lineari dei complessi d'ordine finito. Qui, come in altri lavori, la variabile, che è l'andamento della funzione, è un complesso d'ordine infinito non numerabile. Noi supponiamo che la funzione R contenga solo operazioni integrali, e di derivata d'ordine minore di n; la applicheremo a sole funzioni f, per cui esistano gli integrali e le derivate che occorrono. E supponiamo che tutti i valori che si considerano della variabile, siano compresi in un intervallo finito.

Applichiamo la regola precedente a calcolare:

$$\mathrm{R}f = fb - \left[fa + (b-a)\,\mathrm{D}fa + \cdots + \frac{(b-a)^{n-1}}{(n-1)!}\,\mathrm{D}^{n-1}fa \right],$$

ove $a, b \in q$, e supporremo $a < b$, e f è una funzione reale definita, con la sua derivata d'ordine n, nell'intervallo da a a b. Il resto cercato è il noto resto della formula di Taylor; esso è nullo se f è funzione intera di grado $< n$.

Si calcoli perciò

$$\mathrm{R}\left[\frac{(z-x)^{n-1}}{(n-1)!}\,\varphi(z-x) \,|\, z, \mathrm{q} \right],$$

cioè il resto precedente, corrispondente alla funzione che da $-\infty$ ad x, vale 0, e da x a $+\infty$ è rappresentata dalla parabola d'ordine $n-1$: $\dfrac{(z-x)^{n-1}}{(n-1)!}$, in cui varia z.

Se $x < a$, nell'intervallo da a a b, la funzione è appunto intera di grado $n-1$, perciò $\mathrm{R}[\cdots] = 0$.

Se $x > b$, nell'intervallo da a a b, la funzione è sempre zero; perciò $\mathrm{R}[\cdots] = 0$.

Se $a < x < b$, e posto per un momento $fz = \dfrac{(z-x)^{n-1}}{(n-1)!}\,\varphi(z-x)$, sarà $fb = \dfrac{(b-x)^{n-1}}{(n-1)!}$; $fa = \mathrm{D}fa = \cdots = \mathrm{D}^{n-1}fa = 0$; perciò $\mathrm{R}[\cdots] = \dfrac{(b-x)^{n-1}}{(n-1)!}$.

Pertanto, essendo f una funzione qualunque, si avrà:

$$\mathrm{R}f = \int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{R}\left[\frac{(z-x)^{n-1}}{(n-1)!}\,\varphi(z-x) \,|\, z, \mathrm{q} \right] \mathrm{D}^n fx\,\mathrm{d}x =$$

$$= \int_a^b \frac{(b-x)^{n-1}}{(n-1)!}\,\mathrm{D}^n fx\,\mathrm{d}x\,,$$

che è l'espressione del resto, data da Lagrange nel 1797, e da cui si deducono tutte le forme in cui compaiono valori medii della derivata n-esima.

Viceversa, dall'espressione del resto sotto forma d'integrale, nella formula di Taylor, possiamo dedurre l'espressione del resto nelle formule di quadratura.

Sia a un numero minore di tutti quelli che si considerano nella formula di quadratura.

La formula di Taylor col resto dà:

$$fz = \text{polinomio di grado } n-1 \text{ in } z + \int_a^z \frac{(z-x)^{n-1}}{(n-1)!} \mathrm{D}^n fx \, \mathrm{d}x ;$$

ovvero, col fattore di discontinuità:

$$fz = \text{polinomio ecc.} + \int_a^\infty \frac{(z-x)^{n-1}}{(n-1)!} \varphi(z-x) \, \mathrm{D}^n fx \, \mathrm{d}x .$$

Calcolo il resto R sulla f; osservo che il resto R del polinomio di grado $n-1$ in z vale 0, per ipotesi, e rimane:

$$\mathrm{R}f = \mathrm{R}\left[\int_a^\infty \frac{(z-x)^{n-1}}{(n-1)!} \varphi(z-x) \, \mathrm{D}^n fx \, \mathrm{d}x \,|\, z, \mathrm{q} \right].$$

Si può commutare il simbolo di funzione lineare R col simbolo di integrale

$$\mathrm{R}\left[\int_a^b f(x, z) \, \mathrm{d}x \,|\, z, \mathrm{q} \right] = \int_a^b \mathrm{R}[f(x, z) \,|\, z, \mathrm{q}] \, \mathrm{d}x$$

e si ha nel caso nostro:

$$\mathrm{R}f = \int_a^\infty \mathrm{R}\left[\frac{(z-x)^{n-1}}{(n-1)!} \varphi(z-x) \,|\, z, \mathrm{q} \right] \mathrm{D}^n fx \, \mathrm{d}x .$$

Se $x < a$, la funzione $\left[\frac{(z-x)^{n-1}}{(n-1)!} \varphi(z-x) \,|\, z, \mathrm{q} \right]$ è intera di grado $n-1$ in z, per tutti i valori che si considerano nel calcolo: perciò la R corrispondente è zero; ed $\int_{-\infty}^{a} \mathrm{R}[\cdots] \, \mathrm{D}^n fx \, \mathrm{d}x = 0$; onde aggiungendo questo integrale nullo, si ha:

$$\mathrm{R}f = \int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{R}\left[\frac{(z-x)^{n-1}}{(n-1)!} \varphi(z-x) \,|\, z, \mathrm{q} \right] \mathrm{D}^n fx \, \mathrm{d}x .$$

che è appunto la formula da dimostrarsi.

Come esempio, applicherò la regola precedente al calcolo di

$$\mathrm{R}f = \int_{-1}^{+1} fx \, \mathrm{d}x - \frac{1}{3}[f(-1) + 4f0 + f1]$$

quantità nulla per le funzioni f di grado inferiore al quarto. Questo resto è la differenza fra l'integrale e la formula di quadratura data da Cavalieri nel 1639, Gregory nel 1668, Cotes nel 1722, e Simpson nel 1740. La formula si suol indicare col nome dell'ultimo. Vedi *Formulario*, pag. 368.

Se $x < -1$, si ha $\mathrm{R}\left[\frac{(z-x)^3}{6}\varphi(z-x)\,|\,z\,,\,\mathrm{q}\right]$, cioè il resto corrispondente alla funzione sempre nulla da $-\infty$ ad x, e coincidente con la parabola cubica $(z-x)^3/6$ da x a $+\infty$, vale zero, perchè nell'intervallo considerato da -1 a $+1$, la funzione è di terzo grado.

Se $x > 1$, si ha pure $\mathrm{R}[\cdots] = 0$, perchè $\varphi(z-x)$ è sempre $= 0$, finchè $-1 < z < 1$.

Se $0 < x < 1$, posto per un momento $fz = \frac{(z-x)^3}{6}\varphi(z-x)$, si avrà

$$\int_{-1}^{+1} fz\,\mathrm{d}z = \int_{x}^{1} \frac{(z-x)^3}{6}\,\mathrm{d}x = (1-x)^4/24.$$

E si ha pure $f1 = (1-x)^3/6$, $f0 = 0$, $f-1 = 0$. Onde:

Se $0 < x < 1$, si ha

$$\mathrm{R}[\cdots] = (1-x)^4/24 - \frac{1}{3}(1-x)^3/6 = -(1-x)^3\,(x+1/3)/24.$$

Se $-1 < x < 0$, basta nella formula precedente scambiare x in $-x$.

Quindi colla nostra regola, si avrà:

$$\mathrm{R}f = -\int_0^1 \frac{1}{24}(1-x)^3\left(x+\frac{1}{3}\right)\mathrm{D}^4 fx\,\mathrm{d}x - \\ -\int_0^1 \frac{1}{24}(1-x)^3\left(x+\frac{1}{3}\right)\mathrm{D}^4 f(-x)\,\mathrm{d}x,$$

che si può anche scrivere:

$$\mathrm{R}f = -\frac{1}{24}\int_0^1 (1-x)^3\left(x+\frac{1}{3}\right)(\mathrm{D}^4 fx + \mathrm{D}^4 f-x)\,\mathrm{d}x.$$

Siccome il fattore, che moltiplica $\mathrm{D}^4 f$, conserva segno costante nell'intervallo di integrazione, si può portare fuori il $\mathrm{D}^4 f$, in cui alla variabile si dia un valore medio u, e si avrà, eseguite le integrazioni,

$$\mathrm{R}f = -\frac{32}{4!\,5!}\mathrm{D}^4 fu\,, \qquad \text{ove } -1 < u < 1\,,$$

formula che pubblicai nel 1887, deducendola come sarà detto appresso.

In questo caso, si ha nuova soltanto l'espressione del resto sotto forma di integrale.

Per avere resultati nuovi, la sig.na P. Quarra, calcolò, e presentò alla R. Accademia delle Scienze di Torino, in seduta del 30 marzo 1913, il resto, finora ignoto, in alcune formule di quadratura. Ecco il primo:

Se d'una funzione fx si conoscono 4 valori fx_0, fx_1, fx_2, fx_3, si può calcolare, con procedimenti algebrici, la funzione gx, intera, di terzo grado, che per i 4 valori x_0, x_1, x_2, x_3 coincide con fx.

La teoria delle funzioni interpolanti dice che si ha, per un valore qualunque della variabile:

$$fx = gx + (x - x_0)(x - x_1)(x - x_2)(x - x_3)(\mathrm{D}^4 fu)/4!$$

ove u è un valore medio fra x_0, x_1, x_2, x_3, x. Integrando si ha $\int fx\,\mathrm{d}x$ espresso per approssimazione da $\int gx\,\mathrm{d}x$, che ha la forma

$$\mathrm{A}_0 fx_0 + \mathrm{A}_1 fx_1 + \mathrm{A}_2 fx_2 + \mathrm{A}_3 fx_3,$$

ove gli A sono indipendenti da f. E si ha un resto

$$\int (x - x_0)(x - x_1)(x - x_2)(x - x_3)(\mathrm{D}^4 fu)/4!\,\mathrm{d}x.$$

La formula così detta di Simpson si può ottenere da questa, facendo $x_0 = -1$, $x_1 = x_2 = 0$, $x_3 = 1$; il resto assumerà la forma

$$\int_{-1}^{+1} (x + 1)\,x^2(x - 1)(\mathrm{D}^4 fu)/4!\,\mathrm{d}x;$$

e siccome il fattore che moltiplica $\mathrm{D}^4 fu$ ha un segno costante, si può portare questo $\mathrm{D}^4 f$ fuori dell'integrale e si ottiene così il valor medio del resto.

Facendo invece i quattro valori della variabile eguali a 0, 1, 2, 3, e integrando fra 0 e 3, si ottiene la formula

$$\int_0^3 fx\,\mathrm{d}x = \frac{3}{8}(f0 + 3f1 + 3f2 + f3) + \mathrm{R}f,$$

data da Newton nel 1711, e che è la prima di quelle di Cotes, 1722. Ma l'espressione precedente del resto, ottenuto colle funzioni interpolanti, contiene una lettera u, che è funzione incognita di x, ed il fattore che moltiplica $\mathrm{D}^4 fu$ cambia di segno entro i limiti d'integrazione. Si può riconoscere facilmente che se fosse $u = x$, non è permesso trasportare il $\mathrm{D}^4 f$ fuori dell'integrale. Ma essendo u funzione incognita, nulla si conchiude per questa via. La dott. Quarra, fatti i calcoli colla regola precedente, conchiuse che si può effettivamente portare il $\mathrm{D}^4 f$ fuori dell'integrale e si ha:

$$\mathrm{R}f = \frac{\mathrm{D}^4 fu}{4!}\int_0^3 x(x - 1)(x - 2)(x - 3)\,\mathrm{d}x = -\frac{9}{10}\frac{\mathrm{D}^4 fu}{4!}.$$

La funzione φ ha derivata nulla per tutti i valori della variabile differenti da zero, ove la funzione è discontinua ed ha il salto $+1$. Ivi, secondo la definizione comune, la funzione non ha derivata finita, e qui si arrestarono gli analisti. Ma gli elettricisti progredirono oltre: Maxwell, Heaviside, e più recentemente Giorgi [1] introdussero la « funzione impulsiva » che io indicherò con Ux, che è nulla per tutti i valori di x diversi da zero, ed è infinita per $x = 0$, in modo però che $\int_{-x}^{+x} Ux\,dx = 1$. Si ha allora:

$$x \varepsilon \mathrm{q} \cdot \mathrm{O} \cdot \varphi x = \int_{-x}^{x} (Ux)\,dx .$$

Come in algebra, dopochè si è considerato il numero (intero), versione di arithmos di Euclide, si parla dei numeri razionali, che non sono dei numeri prima considerati, ma una categoria più ampia dei numeri; così « funzione impulsiva » non è una funzione, quali si definiscono in analisi, ma una categoria più ampia di enti.

La funzione $\frac{(z-x)^{n-1}}{(n-1)!}\frac{1}{2}\operatorname{sign}(z-x)$, considerata nell'enunciato del teorema in principio di questa Nota, è una qualunque funzione la cui derivata d'ordine n è $U(z-x)$.

Chimica fisica. — *Sopra una rappresentazione degli elementi chimici mediante punti nello spazio ordinario* [2]. Nota del Corrispondente Arnaldo Piutti.

Le rappresentazioni degli elementi chimici nel piano di due assi rettangolari $x\,y$ per mezzo dei punti del piano stesso, essendo istituite mediante due sole proprietà semplici, numericamente valutate, oppure mediante quozienti di tali valutazioni, non consentono generalizzazioni molto estese.

Un passo notevole in tale direzione potrebbero fare senza alcun dubbio le nostre conoscenze se si utilizzassero metodi rappresentativi nei quali tutte le proprietà note degli elementi misurabili ed espresse mediante numeri, fossero prese in considerazione, ma ciò richiederebbe l'intervento di rappresentazioni con punti in spazii più ampî che non l'ordinario o per lo meno di varietà geometriche costruite su piani (se si vuole una rappresentazione grafica) o mediante modelli (se la si vuole nello spazio stesso), nel modo

[1] Ing. Gio. Giorgi, *Il metodo simbolico nello studio delle correnti variabili*, Associaz. Elettr. Italiana, 11 ottobre 1903.

[2] Lavoro eseguito nell'Istituto Chimico-farmaceutico della R. Università di Napoli.

con cui in geometria descrittiva si rappresentano sopra un piano forme di corpi esistenti in tre, quattro, n-dimensioni.

Essendo però tali rappresentazioni ancora premature, anche per il fatto che mancano molti dati numerici riferentisi alle proprietà degli elementi, i quali, del resto, si presentano talvolta in più forme le cui costanti non sempre possiamo o sappiamo scegliere opportunamente, così mi sono limitato, tenendo presente la loro rappresentazione nel piano dovuta al Borchers (1), e più tardi modificata da C. Schmidt (2) col considerare gli elementi come dotati di ordinate positive o negative secondo che sono elettropositivi od elettronegativi (dacchè segue senz'altro che gli elementi neutri vanno disposti sull'asse delle x), mi limitai a costruire, valendomi della speciale competenza del collega prof. Del Re, e col concorso dei miei assistenti Magli e Perrier, i quali tutti ringrazio, una rappresentazione spaziale facendo intervenire, in aggiunta ai valori utilizzati dagli Autori sopra citati, quelli del calore specifico di ogni elemento disposti sopra una terza coordinata nel modo seguente:

Presa una terna di assi coordinati ortogonali (fig. 1), orientati alla maniera solita e indicato, come nelle rappresentazioni di Borchers e di Schimdt, con x l'asse su cui si riportano i pesi atomici e con y quello su cui si misurano i volumi equivalenti, sul terzo asse z ho segnato i calori specifici dei corrispondenti elementi, scelti, possibilmente, a temperature comprese fra 0° e 100° (3).

Allora tenuto conto della legge di Dulong e Petit, secondo la quale il prodotto del peso atomico per il calore specifico può ritenersi a un dipresso costante ed eguale a 6.4 (calore atomico), ne ho immediatamente dedotto che sul piano delle xz gli elementi rappresentati vengono a projettarsi in punti le cui coordinate soddisfanno all'equazione:

$$xz = 6.4$$

che è quella di una iperbole equilatera cogli assintoti negli assi x e z.

Si deduce da ciò che i punti rappresentativi degli elementi *giacciono sulla superficie di un cilindro iperbolico equilatero* di cui la sezione retta è l'iperbole suindicata, al posto della quale, si sostituirebbe un'altra analoga se per le variazioni del calore specifico, in dipendenza della temperatura, alla costante 6.4, dovesse sostituirsene un'altra. E poichè pesi atomici e

(1) Dott. W. Borchers, *Die Beziehung zwischen den äquivalenten Volumen und Atomgewicht*. Halle a S. Verlag von W. Knapp.

(2) Curt Schmidt, *Studien über das periodische System*. Zeitschr. phys. Chem, LXXV, 651 [1904].

(3) Landolt-Börnstein, Physikalisch-chemische Tabellen, Berlin, J. Springer, 1905; *Tables annuelles de constantes et données numeriques*, vol. I (1910); *Recueil de constantes physiques*, H. Abraham et P. Sacerdote, Gauthier-Villars, Paris, 1913.

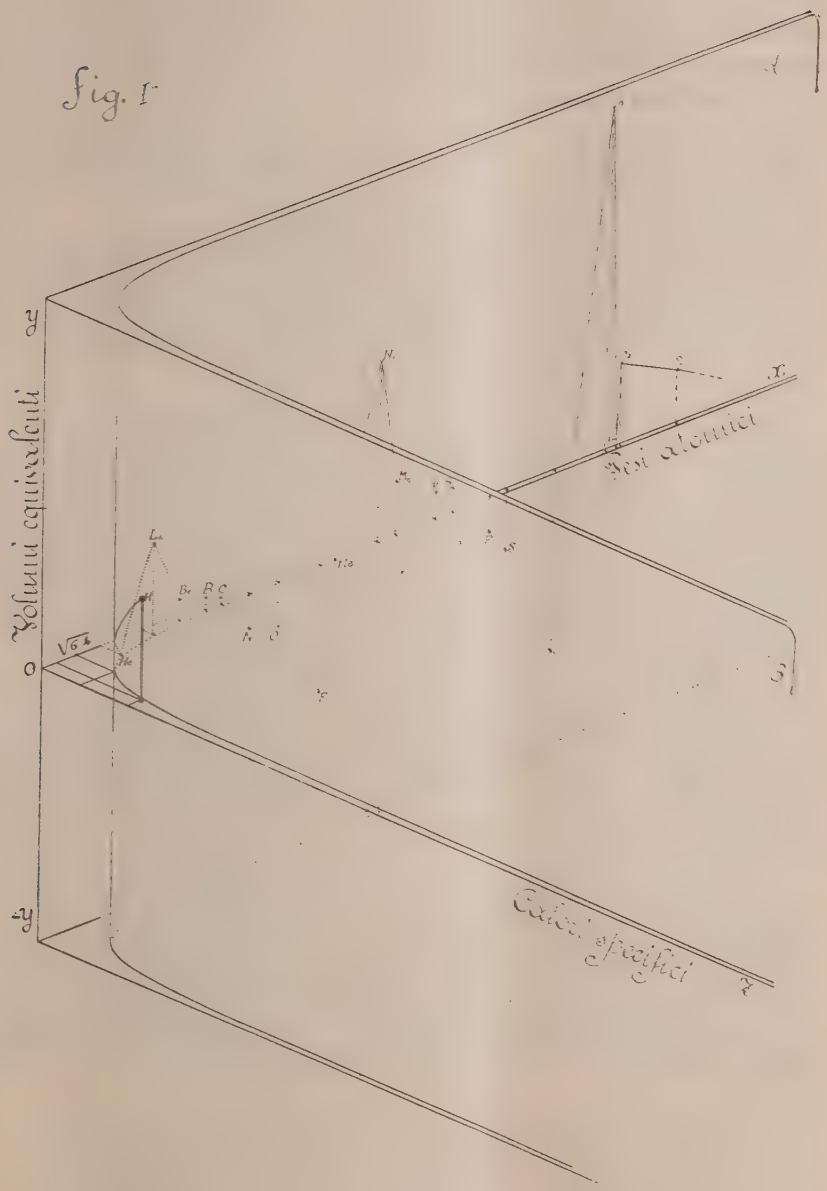


Fig. 1.

calori specifici sono numeri essenzialmente positivi, siffatti punti appartengono ad una falda sola del detto cilindro.

Se ora sopra questa falda consideriamo la linea (retta), luogo dei vertici delle corrispondenti sezioni rette, troveremmo punti che capitano da un lato di tale linea e punti che capitano dall'altro; e, precisamente, capitano da un lato quelli per i quali il peso atomico è superiore a $\sqrt{6,4}$, cioè a 2,53 (vale a a dire quelli per i quali il calore specifico è inferiore a $\sqrt{6,4}$) e dall'altro lato quelli per i quali il peso atomico è inferiore a $\sqrt{6,4}$ (cioè per i quali il calore specifico è superiore a $\sqrt{6,4}$).

La suddetta linea sarebbe quindi il luogo dei punti rappresentativi di elementi che eventualmente avessero il peso atomico uguale al calore specifico.

Da ciò la necessità di tener distinte le due parti in cui tale linea divide la falda considerata del cilindro di rappresentazione; e, provvisoriamente, designo con α le prima semifalda e con β la seconda.

Ora, il fatto che sopra quest'ultima semifalda β cade solamente l'Idrogeno, mentre tutti gli altri elementi finora conosciuti si dispongono sulla semifalda α, mi sembra degno di nota; poichè, l'idrogeno trova così il suo posto in una rappresentazione spaziale fondata sopra una proprietà che esso ha comune cogli altri elementi (calore atomico); ciò che non avviene colle disposizioni sul piano di Borchers e di Schmidt e non si verifica neppure nello stesso sistema periodico di Mendéléjef e di L. Meyer, mentre un elemento così importante e universalmente diffuso dovrebbe trovare il suo posto insieme agli altri in qualunque modo si voglia disporli.

Il tentativo di Mendéléjeff di situarlo alla testa dei metalli alcalini non ebbe conferma nelle sue proprietà allo stato solido, più tardi riconosciute da Sir J. Dewar; e neppure la proposta da lui formulata di metterlo fra i metalloidi [1], per es. in cima agli alogeni, può essere accettata, poichè le sue proprietà sono tanto diverse dalle loro.

Per questo J. W. Retgers [2] e L. Meyer [3] pensavano di escluderlo dalla classificazione periodica dandogli un posto eccezionale, ed E. J. Mill [4] e Rudorf [5] ne spiegavano il fatto considerandolo come l'ultimo rappresentante di un gruppo di gas del tipo dell'Argonian, Alnitamian e Crucian, ecc. [6], scoperti nelle stelle fisse da Sir Norman Lokyer (gas delle stelle, λ 4451, 4457, risp. 4649,2) e che non esistono più nel sistema solare, oppure di un

[1] C. R., *120*, 451 (1899).

[2] Zeitschr. phys. Ch. *16*, 646 (1895).

[3] Liebig's Ann. Suppl., *7*, 357 (1870).

[4] *Numeric of the Elements*, Phil. Magaz. [5] *18* 393 (1884); *21*, 151 (1886).

[5] Cfr. *Das periodische System*. Verlag v. Leopold Voss, Hamburg u. Leipzig (1904) pag. 83.

[6] Idem, pag. 281.

altro gruppo di elementi indicati dall'Astrofisico inglese come protometalli (Asterio).

E poichè sarebbe singolare che un solo elemento, l'idrogeno, trovasse il suo posto in una semifalda del cilindro iperbolico mentre tutti gli altri si accumulano nell'altra, o con parole diverse, che gli elementi con peso atomico inferiore a $\sqrt{6,4}$ non abbiano avuto e non abbiano ancora altri rappresentanti; sulla stessa semifalda β dovrebbero trovare i loro punti rappresentativi quei protoelementi che appartengono al nostro sistema solare e dai quali secondo la recente teoria di J. W. Nicholson (1) deriverebbero tutti gli altri, e cioè il *Coronio* (p. at. = 0,5131) ed il *Protofluoro* (p. at. = 2,3604), ai quali sono dovute certe righe dello spettro della corona solare ed il *Nebulio* (p at. = 1,6273) che si manifesta nello spettro delle nebulose e che secondo i calcoli di Nicholson hanno un peso atomico inferiore a $\sqrt{6,4}$, cioè a 2,53 e perciò dovrebbero avere un calore specifico elevato come lo è quello dell'idrogeno.

Secondo questa teoria di Nicholson tali elementi costituirebbero insieme all'idrogeno, il solo sopravissuto sul nostro pianeta, le forme primordiali della materia, dalle quali, attribuendo loro pesi atomici dedotti con una ipotesi elettronica abbastanza semplice, derivano con combinazioni egualmente semplici, specie nel caso di elementi con peso atomico basso, quelli di tutti gli altri. E questo con una tale concordanza coi valori sperimentalmente ottenuti che siamo costretti a pensare che tale risultato non sia dovuto a pura casualità.

L'aggruppamento di questi elementi nella stessa semifalda del cilindro iperbolico equilatero ottenuto in dipendenza della legge di Dulong e Petit, confermerebbe in certo modo le vedute di Nicholson, rimanendo inoltre in armonia col sistema periodico e colla disposizione data in esso agli altri elementi senza esclusione di alcuno, poichè anche quelli che provengono dalle trasformazioni radioattive, secondo F. Soddy (2), A. S. Russel (3) e K. Fajans (4) trovano posto in tale classificazione.

Nel fine di dare, oltre alla rappresentazione prospettica, quale risulta dalla fig. 1ª, un'altra che renda possibile la misura diretta sul piano del disegno delle costanti relative ai varî elementi (e quindi l'immediato ritorno alla determinazione spaziale), istituiamo in quel piano un sistema di coordinate delle (x, y) e delle (x, z), seguendo le indicazioni date dal professore Del Re (5), vale a dire tracciata sopra il piano del disegno una retta

(1) Phil. Mag., *22*, 864-889 (1911).

(2) Chemical News, vol. 107, n. 2779, pag. 97 [28 Febbr. 1913].

(3) Idem, pag. 49.

(4) Le Radium, tom. 10, pag. 61.

(5) Cfr. Del Re, *Sulle forme fondamentali dello spazio rigato, sulla dottrina degli immaginarii e sui metodi della geometria descrittiva.* Edit. L. Albano, Tip. della R. Accad. delle Scienze, Napoli, Via Università.

sulla quale venga stabilita una *origine* O ed un verso positivo OX, si conduca in O la perpendicolare ad OX, e si consideri l'assieme delle due semirette che vengono ad essere determinate su questa dal punto O. Si assuma OX ed una di esse OY come direzione positiva del sistema (x, y), e poi OX e l'altra OZ, come direzione positiva del sistema (x, z).

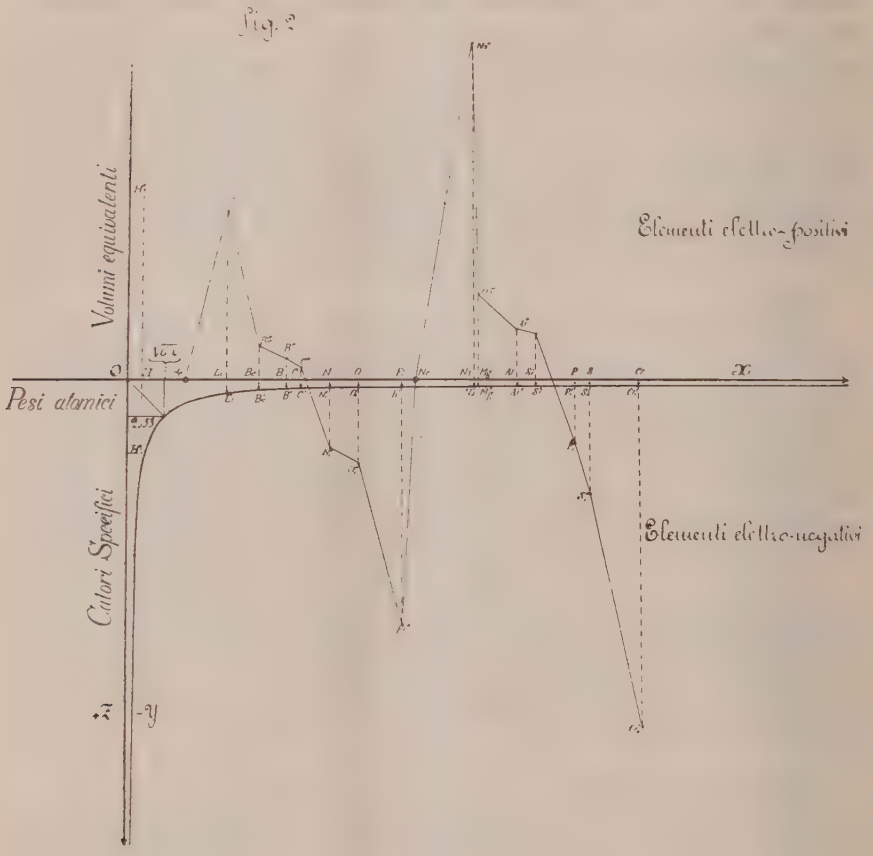


Fig. 2.

Distendendo, a contare da O, come si è innanzi detto, sull'asse OX, per ogni elemento M, il suo peso atomico, x sull'asse OY (nella direzione positiva, o negativa, secondo che l'elemento è elettropositivo od elettronegativo), il suo volume equivalente y, e sull'asse OZ il suo calore specifico z, si vengono a determinare i punti M′, M″ di coordinate (x, y) (x, z), rispettivamente; i quali danno nella coppia (M′, M″) quella che, alla maniera di Monge, rappresenta l'elemento M nello spazio (1).

(1) Si noti che per M, nella figura 2, sono stati considerati gli elementi a peso

Facendo questo per tutti gli elementi si ottengono tanti punti quanti sono gli elementi presi in considerazione; i quali presentano un aggruppamento la cui projezione sul piano $x\,y$ è la configurazione di Schmidt, mentre la projezione sul piano $x\,z$ è la iperbole equilatera avente per assintoti l'asse delle x e l'asse delle z, e per semiasse $2{,}53 \times \sqrt{2}$.

Come ho precedentemente rilevato, le nostre attuali conoscenze delle costanti elementari conducono alla conclusione che nel cilindro iperbolico di rappresentazione una sola falda è utilizzabile; ma se, in condizioni cosmiche diverse dalle presenti, potessero esistere elementi con costanti fisiche negative, i loro punti rappresentativi dovrebbero evidentemente trovarsi nella falda opposta.

Ho voluto dare all'Accademia una notizia preliminare di questo mio tentativo di rappresentazione spaziale degli elementi, riservandomi di svilupparlo ulteriormente mano a mano che la iniziata revisione delle loro costanti o nuove determinazioni mi avranno fornito i dati occorrenti.

Chimica. — *Sulla reazione Angeli-Rimini delle aldeidi* [1] (Risposta al prof. Angeli). Nota del Corrisp. L. Balbiano.

Ho tardato finora a rispondere alla Nota del prof. Angeli [2] sullo stesso argomento, perchè aspettavo ch'egli pubblicasse per esteso, come aveva annunziato, il suo lavoro, ed anche per togliere da parte mia, l'apparenza di qualsiasi sapore polemico alla nostra controversia. Ora trascorso un anno, non vedendo comparire la Memoria dettagliata, pubblico questa breve ed ultima Nota che risponde alle osservazioni da lui fattemi nella citata *risposta*.

Anzitutto osservo che se nel saggio Angeli-Rimini fatto sui composti di disidratazione dei glicoli ottenuti nell'ossidazione aceto-mercurica dei derivati propenilici, io ho adoperato un'eccessiva quantità di alcali, è perchè nelle prime pubblicazioni dello stesso prof. Angeli — che adoperava come reagente la soluzione acquosa del sale sodico dell'acido nitroidrossilaminico $H^2N^2O^3 + 2\,NaOH$ — ed in quella del prof. Rimini, non si trova per niente accennato alla limitazione dell'alcali, perciò l'aver ottenuto la reazione cromatica col sale ferrico nel caso mio speciale, operando nelle *precise* condizioni fino allora stabilite dai due autori della reazione mi autorizzava *allora*

---

atomico crescente, fino al cloro, non volendo far rilevare per ora che quanto riguarda la posizione dell'idrogeno rispetto agli altri elementi.

(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica organica del R. Politecnico di Torino.

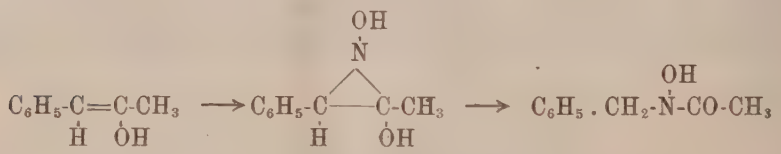
(2) Rend. R. Accad. Lincei, seduta 19 maggio 1912, pag. 622.

a concludere all'esistenza di un composto a funzione aldeidica e non chetonica, cosa che per me era completamente indifferente e di nessuna importanza per lo studio e sviluppo della mia reazione di ossidazione. Perciò non mi pare opportuna l'osservazione che il prof. Angeli fa in calce alla sua Nota a pag. 622, e s'egli mi avesse usato la cortesia di farmi leggere la sua Nota prima della stampa, come ho ritenuto doveroso farlo io per la risposta alla sua prima Nota, si sarebbe risparmiato un atto che non è certamente indicato nelle buone regole di monsignor Della Casa.

Ciò premesso entro nel corpo della questione.

La reazione Angeli-Rimini coll'acido del Piloty serve a differenziare le aldeidi dai chetoni quando si faccia col sale sodico di esso acido, ma se si opera nelle condizioni di alcalinità ben precisate dal prof. Rimini od in quelle non precisate del prof. Angeli e del Velardi (1), si corre il rischio di confondere alcuni chetoni con aldeidi, *perchè si ha la reazione cromatica* — quindi, pur riconoscendo il merito grandissimo del prof. Angeli per il perfezionamento introdotto in confronto dei metodi prima impiegati per la ricerca delle aldeidi, sarebbe stato desiderabile però una maggior specificazione riguardo all'alcalinità del mezzo. Il dire che avendo « io riconosciuto che la sua reazione può essere impiegata come diagnostica delle aldeidi quando invece di sovrasaturare con alcali adoperi il sale sodico dell'acido del Piloty in *altre parole in presenza di una quantità di alcali maggiore ancora di quella che io ho prescritta per il saggio qualitativo* » è una chiacchiera sofistica, perchè egli non ha mai prescritto esattamente questa quantità — non dando allora importanza all'eccesso dell'alcali — ed anche inutile perchè non sappiamo, per ora, la reazione quantitativa di idrolisi del sale di Piloty nelle condizioni dell'esperimento.

Il fenilacetone, disse dapprima il prof. Angeli, dà aldeide benzoica coll'alcali ed è questa che dà l'acido benzidrossamico, isolato poi dal sale di rame e quindi la reazione cromatica col sale ferrico. Però nella sua seconda Nota trova un altro composto ch'egli caratterizza come derivato acetilico della benzilidrossilamina. Questo composto sarebbe isomero con quello che io facevo derivare (2) dal prodotto di addizione del *nitrossile* « $=N.OH$ » alla forma *enolica* del fenilacetone. Non ci vorrà gran perspicacia nel lettore per rilevare la derivazione dei tre composti.



(1) Gazz. chim. ital., 1904, pag. 66.

(2) Rend. R. Accad. Lincei, 1911, pag. 248.

Aggiungerò ancora che nel mio modo di operare, apparentemente identico a quello del prof. Angeli, in qualche caso è stato il prodotto predominante. Ciò dipende certamente dalle quantità rispettive delle due forme tautomere del chetone sul quale si opera.

Un punto però sul quale debbo insistere perchè rappresenta un dato di fatto e non un'interpretazione e sul quale il prof. Angeli sorvola, è il quantitativo in rame del miscuglio dei sali greggi, che egli non ritiene utile di determinare. Secondo lui l'analisi immediata del miscuglio degli acidi gli avrebbe svelato l'acido benzidrossamico e l'acetilbenzilidrossilamina, come componenti principali quando i sali di rame siano ben lavati con acqua, alcool ed etere. Ora io osservo che il quantitativo di rame di questi sali è inferiore al tenore di rame che io ho trovato che raggiunge il 23,7 ed il 27,8 % nel miscuglio disseccato a 170°.

Infatti pel sale dell'acido benzidrossamico

$$\left[C_6H_5 . C\begin{matrix} NO. \\ OH \end{matrix} \right]^2 Cu \text{ si calcola } 18,9\ \%$$

— pel sale dell'acetilbenzilidrossilamina

$$\left[C_6H_5 . CH_2—\dot{N}\begin{matrix} O— \\ \dot{C}_2H_3O \end{matrix} \right]^2 Cu\ ,\ 16,2\ \%$$

ed anche ammesso, come suppone il prof. Angeli che la colorazione *verde-cromo* o *verde-erba* del miscuglio sia dovuta a piccola quantità del sale ramico del fenilacetone, questo composto $\left(\begin{matrix} C_6H_5—C=C—CH_3 \\ \dot{H} \quad \dot{O}— \end{matrix} \right)^2 Cu$ conterrebbe 19,3 % di rame.

Ho voluto perciò ripetere questa parte dell'esperienza ed analizzare anche il miscuglio degli anioni più idrogeno accompagnandolo colla determinazione del quantitativo in rame delle diverse frazioni. Ho perciò estratto con etere acetico il complesso del sale di rame, dopo averlo trattato con acido solforico diluito e sul residuo dell'estratto etereo, massa cristallina, colorata in bruno e un po' peciosa, ho operato un frazionamento con quantità limitata di acqua alla temperatura ordinaria. Gr. 0,68 di acidi greggi ottenuti da gr. 10 di fenilacetone, agitati per circa 3 ore con 10 cm^3 di acqua alla temperatura ambiente dettero un filtrato scolorito, che svaporato nel vuoto sull'acido solforico lasciò un residuo cristallino bianco pesante gr. 0.122 fusibile tra 85° e 90° in un liquido rosso. Ridisciolto in acqua e trattato con soluzione satura, leggermente acidulata con acido acetico, di acetato ramico, dette un precipitato *verde-cromo* o *verde-erba*, microcristallino che contiene 27,6 % di rame. Questo sale riscaldato con ogni precau-

zione deflagra vivamente. Per determinare il rame per calcinazione ho usato l'artifizio di riscaldare la sostanza introdotta in un piccolo crogiuolo di porcellana col coperchio e pesato in un crogiuolo di platino capace e coperto.

Riscaldando lentamente il crogiuolo di platino coperto dall'orlo al fondo, si arriva a moderare la temperatura e quindi la decomposizione in modo che la deflagrazione non proietti materia fuori del crogiuolo di porcellana coperto che è nell'interno. Dai gr. 0,122 di acidi ottenni gr. 0,0548 di sale di rame lavato con acqua poi con alcool ed etere ed infine disseccato fino a costanza di peso nel vuoto su acido solforico.

Gr. 0,0269	sale	dettero	gr. 0,0091	CuO		Cu %	27,02
» 0,0091	»	»	» 0,0033	»		»	28,3
» 0,0167	»	»	» 0,0058	»		»	27,7
						Media	27,6

La porzione di acidi indisciolta si cristallizzò due volte dall'alcool acquoso bollente, e si ha cristallizzato in belle laminette splendenti il derivato acetilico della benzilidrossilamina fusibile a 123-125°, che col cloruro ferrico dà intensa colorazione rosso-viola e che in soluzione idroalcoolica precipita colla soluzione — leggermente acidulata con acido acetico — di acetato ramico, il sale sotto forma di una polvere cristallina, grigio-violaceo, il cui quantitativo in rame corrisponde alla formola

$$\left(\begin{matrix} C_6H_5—CH_2—N—O— \\ \qquad\qquad\quad \dot{C}^2H^3O \end{matrix}\right)^2 Cu .$$

Gr. 0,0823 sale disseccato sul vuoto su acido solforico dettero alla calcinazione gr. 0,0166 di CuO

Cu % Trov. 16,11 Calc. 16,22.

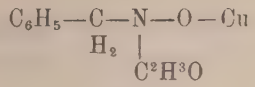
Le acque madri idroalcooliche ridotte a metà volume depositarono una piccola quantità di acetobenzilidrossilamina, che venne filtrata e dal liquido si precipitò con soluzione — acidulata con acido acetico — di acetato ramico il benzidrossamato ramico, col suo colore *azzurro chiaro caratteristico*. La quantità di questo sale secco nel vuoto sull'acido solforico ammonta a gr. 0,0264 che alla calcinazione dettero gr. 0,0064 di CuO e quindi

Cu % Trov. 19,3 Calc. 18,93.

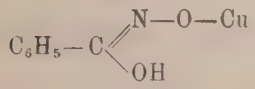
Da queste esperienze risulta quindi che il prodotto principale, circa $\frac{2}{3}$ del miscuglio dei sali di rame, è formato dall'acetilbenzilidrossilammina e la terza parte è una miscela di acido benzidrossamico e di un composto X, il cui sale di rame contiene 27,6 % di Cu.

Sarà questo composto il sale ramoso dell'acetilbenzilidrossilamina, od una miscela con benzidrossamato ramoso, oppure il sale ramico del composto di addizione del nitrossile « = N—OH » alla forma *enolica* del fenilacetone?

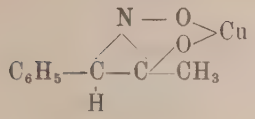
Tutti e tre questi composti richiedono un quantitavo di rame molto elevato.



Cu % 27,9



» 31,3



» 28,04.

Non ho più sostanza da controllare questa supposizione e lascio al prof. Angeli la cura, se lo riterrà interessante, di risolvere il problema sperimentale. Per me importa solo far rilevare che, anche il quantitativo di rame dei composti azotati ottenuti dai carbonilici nella disidratazione dei glicoli, tanto per il tenore in azoto, quanto per il rame, possono simulare la composizione dei composti ritenuti derivare dalle aldeidi *isomere*, cosa d'altronde anche ammessa dal prof. Angeli; e d'altra parte la disidratazione del miscuglio dei sali di rame può simulare anche un complesso con acqua di cristallizzazione, perchè l'azione del calore sul benzidrossamato di rame fa eliminare da questo composto dapprima acqua, solo a temperatura più elevata subisce una più pronfonda decomposizione. Perciò il dato di fatto del quantitativo di acqua 14,03 % [1] perduto alla temperatura di 170° dal complesso dei sali di rame permane, devo però modificare l'interpretazione attribuendo ad acqua di composizione di una parte dei sali componenti la miscela, quella che si ritenne acqua di cristallizzazione del composto $C_9H_9NO_2Cu$, $2H_2O$.

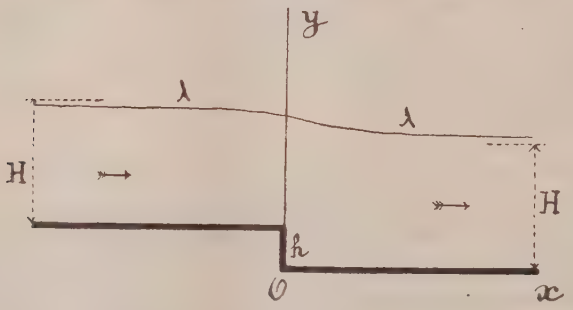
Con ciò, da parte mia, ritengo *definitivamente* chiusa la controversia col prof. Angeli, controversia che si dibatteva da più anni amichevolmente per lettera e che non sarebbe venuta al pubblico dibattito, almeno in quella forma, se non interveniva la pubblicazione aggressiva e ridicola di un mio antico collaboratore, il quale spinto da non so quale motivo o suggestionato forse da qualche interessato, ha dimostrato la sua inettitudine alla critica sperimentale.

[1] Rendic. R. Accad. Lincei, 1912, pag. 391.

Meccanica. — *Corrente rapida con brusco salto sul fondo.* Nota di U. Cisotti, presentata dal Socio T. Levi-Civita.

Questa Nota chiude una serie di questioni, di cui sto occupandomi da qualche tempo. Si tratta dell'influenza che hanno forme particolari del fondo di un canale, sull'andamento di una corrente rapida (1).

La forma particolare che intendo studiare ora è quella indicata in figura.



Come si vede il fondo presenta un salto brusco. L'appellativo *rapida*, attribuito alla corrente sta a significare nel caso attuale che la sua velocità assintotica c è abbastanza rilevante rispetto a $\sqrt{2gh}$ (h altezza del salto, g accelerazione della gravità) per cui del rapporto $\frac{\sqrt{2gh}}{c}$ sono trascurabili le potenze superiori alla prima. Allora la gravità non ha influenza sensibile sul moto della corrente (2) ed il problema può al solito, condursi alle quadrature. La valutazione di queste quadrature esige in generale l'impiego di trascendenti ellittiche, in modo piuttosto malagevole, e punto comodo per ricavare gli elementi più notevoli del fenomeno (forma del pelo libero λ). Diviene particolarmente spedita quando il salto è abbastanza piccolo. In modo preciso quando il rapporto $\frac{h}{H}$ (H è l'altezza assintotica del pelo libero sul fondo, sia a monte che a valle) può trattarsi come quantità di

(1) *Sull'intumescenza del pelo libero nei canali a fondo accidentato*, questi Rendiconti, vol. XXI, 5 maggio 1912, pp. 588-593; *Sulle onde superficiali dovute a particolare conformazione del fondo*, ibidem, 1 giugno 1912, pp. 704-708; *Onde brevi causate da accidentalità periodiche del fondo*, ibidem, 16 giugno 1912, pp. 760-764; *Intumescenze e depressioni che dislivelli del letto determinano in un canale scoverto*, ibidem, 6 aprile 1913, vol. XXII, pp. 417-422.

(2) Cfr. loc. cit.

primo ordine. Si hanno allora per il pelo libero λ le equazioni parametriche seguenti:

$$\text{(I)}\qquad \begin{cases} x = \dfrac{2H}{\pi}\left[\log\dfrac{1-\zeta}{1+\zeta} + \dfrac{h}{2H}\log\dfrac{8H}{h}\right], \\ y = H + h\left[\dfrac{1}{2} + \dfrac{2}{\pi}\operatorname{arc\,tg}\,\zeta\right] \\ \left(-1 \leq \zeta \leq 1 \quad \text{e} \quad -\dfrac{\pi}{4} \leq \operatorname{arc\,tg}\,\zeta \leq \dfrac{\pi}{4}\right), \end{cases}$$

il sistema di riferimento essendo quello indicato in figura.

La linea λ ha un flesso sul livello medio $\left(\text{retta } y = H + \dfrac{h}{2}\right)$ spostato dalla soglia verso valle di $\dfrac{h}{\pi}\log\dfrac{8H}{h}$; essa è inoltre simmetrica rispetto a questo punto, dove presenta pure la massima inclinazione $\dfrac{1}{2}\dfrac{h}{H}$ sull'orizzonte.

1. Introduco, al solito, le componenti u e v della velocità, il potenziale di velocità φ, la funzione di corrente ψ e pongo

$$\text{(1)}\qquad x + iy = z \quad , \quad u - iv = w \quad , \quad \varphi + i\psi = f;$$

w ed f, funzioni di z, sono legate fra loro dalla relazione

$$\text{(2)}\qquad \frac{df}{dz} = w.$$

Assumo la velocità assintotica $c = 1$. Colle solite posizioni

$$\text{(3)}\qquad z = z(f) \quad , \quad f = iH + \frac{2H}{\pi}\log\frac{1-\zeta}{1+\zeta},$$

il campo del moto si può rappresentare conformemente nel semicerchio

$$\zeta| = |\xi + i\eta| = |\sqrt{\xi^2 + \eta^2}| \leq 1 \quad , \quad \eta \geq 0 \ (^1).$$

Allora chiamando ζ_0 un punto della semicirconferenza $|\zeta| = 1$, $\eta > 0$, la seguente relazione è l'integrale generale che corrisponde ad un salto di ampiezza qualunque, nelle supposte circostanze (^{2}):

$$\text{(4)}\qquad w = \sqrt{\frac{(\zeta - i)(1 - \zeta_0\zeta)}{(\zeta - \zeta_0)(1 - i\zeta)}}.$$

(^{1}) Cfr. Colonnetti, *Sul moto di un liquido in un canale*, Rend. del Circ. Mat. di Palermo, 1911, tom. XXXII, pp. 51-87, § 6.

(^{2}) Cfr. Cisotti, *Vene fluenti*, Rend. del Circ. Mat. di Palermo, 1908, tom. XXV, pag. 145, formula (37'), in cui si faccia: $n = 3$, $\vartheta_1 = 0$, $\vartheta_2 = -\dfrac{\pi}{2}$, $\vartheta_3 = 0$; $\zeta_1 = \zeta_0$, $\zeta_2 = i$ e si tenga presente che $w = e^{-i\omega}$.

Tenendo conto di (2) e (3) e notando che a $z = 0$ corrisponde $\zeta = i$, si ha

$$(5) \qquad z = \frac{4H}{\pi} \int_{\zeta}^{i} \frac{d\zeta}{1-\zeta^2} \sqrt{\frac{(\zeta-\zeta_0)(1-i\zeta)}{(\zeta-i)(1-\zeta_0\zeta)}};$$

relazione questa che definisce il punto z del piano del moto da coordinare ad un punto ζ del piano ausiliario. In tal modo le (4) e (5) risolvono il problema propostoci, qualunque sia l'ampiezza h del salto, che è legata a ζ_0 dalla formula seguente:

$$(6) \qquad h = \frac{4H}{i\pi} \int_{\zeta_0}^{i} \frac{d\zeta}{1-\zeta^2} \sqrt{\frac{(\zeta-\zeta_0)(1-i\xi)}{(\zeta-i)(1-\zeta_0\zeta)}}.$$

Gli integrali che compariscono nei secondi membri di (5) e (6) si possono esprimere mediante trascendenti ellittiche.

Mi limiterò ad assegnare la forma del pelo libero λ quando h è abbastanza piccolo rispetto ad H. Il calcolo degli integrali accennati conduce allora rapidamente ad espressioni definitive ed esaurienti.

2. Sia σ_0 l'argomento di ζ_0: si abbia cioè $\zeta_0 = e^{i\sigma_0}$, e poniamo

$$\sigma_0 = \frac{\pi}{2} - \varepsilon,$$

designando ε un numero di cui sono trascurabili le potenze superiori alla prima. Poichè per tale ipotesi è $\zeta_0 = i + \varepsilon$, la (5) diviene

$$z = \frac{4H}{\pi} \int_{\zeta}^{i} \frac{d\zeta}{1-\zeta^3} \left(1 + \frac{1}{2} \frac{\varepsilon\zeta}{1-i\zeta}\right) \sqrt{1 - \frac{\varepsilon}{\zeta - i}},$$

che, integrata, porge

$$(7) \qquad z = i\varepsilon H + \frac{2H}{\pi} \left[\log \frac{1 + \frac{1}{4}\varepsilon(1-i) + \sqrt{1 - \frac{\varepsilon}{\zeta - i}}}{1 + \frac{1}{4}\varepsilon(1-i) - \sqrt{1 - \frac{\varepsilon}{\zeta - i}}} - \right.$$

$$- \log \frac{1 - \frac{1}{4}\varepsilon(1+i) + \sqrt{1 - \frac{\varepsilon}{\zeta - i}}}{1 - \frac{1}{4}\varepsilon(1+i) - \sqrt{1 - \frac{\varepsilon}{\zeta - i}}} +$$

$$\left. + \frac{\varepsilon}{2} \log \frac{1 - \frac{1}{4}i\varepsilon + \sqrt{1 - \frac{\varepsilon}{\zeta - i}}}{1 - \frac{1}{4}i\varepsilon - \sqrt{1 - \frac{\varepsilon}{\zeta - i}}} \right].$$

Equazioni parametriche del pelo libero λ. — Per far descrivere all'affissa z il pelo libero, bisogna che ζ percorra l'asse reale; precisamente quando ζ varia da 1 fino a -1 si descrive λ dall'infinito a monte fino all'infinito a valle. Se si nota che, essendo ζ reale e quindi $\zeta - i \geq 1$, si ha

$$\sqrt{1 - \frac{\varepsilon}{\zeta - i}} = 1 - \frac{1}{2}\frac{\varepsilon}{\zeta - i} \text{ (1)},$$

dalla (7), ponendo $z = x + iy$ e separando la parte reale dalla immaginaria si hanno, colla voluta approssimazione, le seguenti equazioni parametriche di λ:

$$(8) \quad \begin{cases} x = \dfrac{2H}{\pi}\left[\log\dfrac{1-\zeta}{1+\zeta} - \dfrac{\varepsilon}{2}\log\dfrac{\varepsilon}{8}\right], \\ y = \dfrac{1}{2}\varepsilon H + H\left[1 + \dfrac{2\varepsilon}{\pi}\operatorname{arc\,tg}\zeta\right]. \end{cases}$$

Per esprimere la costante ε in funzione di h e di H, basta notare che per $\zeta = 1$ (che corrisponde al punto all'∞ a monte) dev'essere $y = H + h$.

Dalla seconda di (8) scende allora

$$(9) \qquad \varepsilon = \frac{h}{H}.$$

Dalle (8) si passa così, senz'altro, alle (I) sostituendo ad ε la sua espressione (9).

Dalla seconda di (I) scende che per $\zeta = -1$ (corrispondente al punto all'∞ a valle) è $y = H$, come era evidente *a priori*.

Inclinazione del pelo libero. - Inclinazione massima. - Flesso. — L'angolo ϑ che la tangente al pelo libero in un generico suo punto forma coll'asse x, contato positivamente fra 0 e π nel verso $x \longrightarrow y$, è definito, mediante il parametro ζ nel modo seguente:

$$\vartheta = i\log w = \frac{i}{2}\log\frac{(\zeta - i)(1 - \zeta_0\zeta)}{(1 - i\varepsilon)(\zeta - \zeta_0)} \quad (-1 \leq \zeta \leq 1).$$

Poichè $\zeta_0 = i + \varepsilon = i + \dfrac{h}{H}$ avremo colla solita approssimazione

$$\vartheta = \frac{h}{2H}\left\{1 - \frac{2}{\zeta^2 + 1}\right\}.$$

Da queste apparisce che quando ζ varia da 1 fino a 0 ϑ decresce da 0

(1) Va da sè che, pur limitandosi ai termini di prim'ordine in ε un tale sviluppo non è legittimo in un campo che contenga il punto i.

fino a $-\frac{1}{2}\frac{h}{H}$, e quando ζ varia da 0 fino a -1 ϑ cresce da $-\frac{1}{2}\frac{h}{H}$ fino a 0. Per $\zeta = 0$ il pelo libero presenta dunque un flesso. Basta porre di conseguenza $\zeta = 0$ nelle (I) per averne le coordinate. Si ottiene

$$x = \frac{h}{\pi} \log \frac{8H}{h} \quad , \quad y = H + \frac{h}{2} .$$

Il punto di flesso si trova sul livello medio $\left(y = H + \frac{h}{2}\right)$ *spostato dalla soglia verso valle di* $\frac{h}{\pi} \log \frac{8H}{h}$.

Dalle equazioni parametriche (I) ovviamente si scorge che il pelo libero λ è simmetrico rispetto a questo punto.

Matematica. — *Sugli integrali doppii.* Nota di Guido Fubini, presentata dal Socio C. Segre.

In una Nota pubblicata in questi stessi Rendiconti (aprile 1907) ho dimostrato nel caso più generale che, se $f(x, y)$ è una funzione definita in un qualsiasi campo σ del piano x, y, allora [1] vale la:

$$(1) \qquad \int_{(\sigma)} f(x, y)\, d\sigma = \int_{\sigma} dy \int f(x, y)\, dx$$

quando esiste il primo membro (e *per conseguenza* anche il secondo). Ho così dimostrato che *in ogni caso* un integrale superficiale si può (ammesso naturalmente che esista) trasformare in un integrale doppio. Sorge spontanea la domanda se sia vero il teorema reciproco; se cioè sia lecito scrivere la (1), quando soltanto si sappia *che esiste il secondo membro*, se cioè in ogni caso un integrale doppio sia uguale a un integrale superficiale. Questa domanda include in sè l'esame dei casi più importanti. in cui *è lecito invertire l'ordine delle integrazioni.*

Ad essa non mi è riuscito dare risposta, che supponendo nota *a priori* la misurabilità della $f(x, y)$ [2]. Per funzioni $f(x, y)$ non misurabili evidentemente la (1) non ha significato; e del resto la limitazione così posta

[1] Qui e nelle seguenti pagine è sempre sottinteso che un campo, a cui si estenda una integrazione, sia *misurabile e limitato.*

[2] Resta così ancora posta la domanda se una funzione $f(x, y)$ misurabile come funzione della x e misurabile come funzione della y sia anche superficialmente misurabile; o più semplicemente, se un gruppo di punti del piano (y, x), di cui sia misurabile l'intersezione con una parallela all'uno o all'altro degli assi coordinati, sia anche superficialmente misurabile.

al nostro risultato non ha alcuna importanza per le applicazioni, perchè nessun algoritmo analitico può condurre a funzioni non misurabili.

Nel campo poi delle funzioni misurabili la risposta che si dà alla nostra domanda è così semplice e fors'anche notevole, che sono indotto a pubblicarla in questa Nota.

Consideriamo i due integrali, che figurano nella (1)

$$\int_\sigma f(x, y)\, d\sigma \tag{2}$$

$$\int_\sigma dy \int f(x, y)\, dx\,. \tag{3}$$

Il primo di essi gode di una proprietà (immediata conseguenza della definizione di integrali del Lebesgue), la quale, come vedremo con esempii, non è sempre goduta da (3), che si enuncia così: *Se esiste l'integrale* (2), *esiste anche l'integrale della* $f(x, y)$ *esteso a un qualsiasi* (*misurabile*) *gruppo di punti* σ' *subordinato di* σ. Questa proprietà costituisce appunto il nocciolo del nostro problema, come risulta dal seguente

Teorema. — *Condizione necessaria e sufficiente affinchè l'integrale doppio* $\int_\sigma dy \int f(x, y)\, dx$ *di una funzione misurabile* $f(x, y)$ *esteso a un campo limitato e misurabile* σ *si possa considerare come l'integrale superficiale* $\int_\sigma f\, d\sigma$ *della* f *esteso a* σ, *è che esista lo* $\int_\sigma dy \int f\, dx$ *esteso a un qualsiasi campo* (*misurabile*) σ' *parziale di* σ. *Cioè, allora e allora soltanto che è soddisfatta questa condizione*:

1°) *esiste l'integrale* $\int_\sigma f\, d\sigma$ *della* f *esteso a* σ, e quindi (per i risultati della mia Nota citata)

2°) *esiste anche l'altro integrale doppio* $\int_\sigma dx \int f(x, y)\, dy$;

3°) *l'integrale superficiale, e i due integrali doppii citati sono uguali tra di loro.* E quindi in particolare nel calcolo degli integrali doppii *si può invertire l'ordine delle integrazioni.*

Resta così completamente trattata la questione di sapere fino a qual punto sieno equivalenti i due concetti fondamentali del calcolo di « *integrali doppii* » e di « *integrali superficiali* ».

Daremo infine esempii di funzioni, per cui, pure esistendo un integrale doppio esteso a un campo σ, non esiste il corrispondente integrale superficiale, e i due integrali doppii non sono uguali fra loro.

È importante notare che la esistenza di $\int_\sigma dy \int f(x,y)\,dx$ porta di conseguenza l'esistenza dello stesso integrale esteso a un qualsiasi (misurabile) campo parziale σ' di σ in casi molto ampii: *quando p. es. la* $f(x,y)$ *è limitata*, od anche più generalmente *quando la* $f(x,y)$ *ha sempre lo stesso segno* (o tale diventa con l'aggiunta di una opportuna costante, ossia *quando la* $f(x,y)$ *è limitata in un verso*). Per tali funzioni dunque *la sola esistenza di* $\int_\sigma dy \int f(x,y)\,dx$ *basta perchè esista l'integrale superficiale* $\int_\sigma f\,d\sigma$ *e sia uguale al precedente integrale doppio, e perchè sia lecito nel calcolo di questo integrale invertire l'ordine delle integrazioni.*

Dimostriamo il teorema enunciato. Supponiamo esista

$$\int_\sigma dy \int f(x,y)\,dx$$

e che esista pure $\int dy \int f\,dx$ esteso a un qualsiasi campo subordinato σ'. Siano p, n i due gruppi di punti del campo σ, ove la $f(x,y)$ è rispettivamente non minore, oppure minore di zero. Siano σ_r, p_r, n_r l'insieme dei punti di σ, oppure di p, oppure di n, ove il valore assoluto di $f(x,y)$ non supera l'intero positivo r.

Con $(p,y), (n,y), (p_r,y)$, ecc. intendiamo il gruppo dei punti comuni a una retta $y = \text{cost}$, e al gruppo p, oppure al gruppo n, oppure al gruppo p_r, ecc.

Dall'esistenza supposta di $\int_p dy \int f(x,y)\,dx$ (si ricordi che p è un gruppo di punti subordinato di σ) segue che per una retta generica $y = \text{cost}$ (cioè per ogni retta $y = \text{cost}$, escluso al più un aggregato di misura nulla di tali rette) esiste

$$(5) \qquad \int_{(p,y)} f(x,y)\,dx = \lim_{r=\infty} \int_{(p_r,y)} f(x,y)\,dx \ (^1).$$

Quindi:

$$(6) \qquad \int_{(p)} dy \int f(x,y)\,dx = \int dy \int_{(p,y)} f(x,y)\,dx = \int \left[\lim_{r=\infty} \int_{(p_r,y)} f(x,y)\,dx \right] dy .$$

(1) Questa uguaglianza discende immediatamente dalla definizione di integrale del Lebesgue.

Poichè p_{r+1} contiene p_r, e la $f(x, y)$ è in p non negativa, lo

$$\int_{(p_r, y)} f(x, y)\, dx$$

è una funzione della x, che *non decresce* al crescere dell'indice r. Quindi nella (6) è invertibile il segno di integrale col segno di limite, cosicchè

$$(7) \qquad \int_{(p)} dy \int f(x, y)\, dx = \lim_{r=\infty} \int dy \int_{(p_r, y)} f(x, y)\, dx =$$

$$= \lim_{r=\infty} \int_{(p_r)} dy \int f(x, y)\, dx .$$

Poichè in p_r la $f(x, y)$ è limitata, per il teorema della mia Nota citata, l'integrale del 3° membro della (7) vale l'integrale superficiale $\int_{(p_r)} f(x, y)\, d\sigma$ della $f(x, y)$ esteso al gruppo p_r. Cosicchè:

$$(8) \qquad \int_{(p)} dy \int f(x, y)\, dx = \lim \int_{(p_r)} f(x, y)\, d\sigma$$

ossia, per definizione di integrale superficiale,

$$\int_{(p)} dy \int f(x, y)\, dx = \int_{(p)} f(x, y)\, d\sigma .$$

Una formula analoga si dimostra per gli integrali estesi al gruppo di punti n. Sommando, ed osservando che $p + n = \sigma$, si deduce il nostro teorema.

Osservazione. — Se noi senz'altro applicassimo allo stesso campo σ le considerazioni testè svolte per il gruppo p, vedremmo che per dimostrare la

$$\int_{(\sigma)} f(x, y)\, d\sigma = \int_{\sigma} dy \int f(x, y)\, dx$$

nell'*ipotesi che esista il secondo membro*, basta provare che

$$\lim_{r=\infty} \int dy \int_{(\sigma_r, y)} f(x, y)\, dx = \int \left[\lim_{r=\infty} \int_{(\sigma_r, y)} f(x, y)\, dx \right] dy$$

nell'*ipotesi che esista il secondo membro*. Siamo così ridotti ad un problema di invertibilità dei segni di integrale e di limite, cioè a un problema identico al problema dell'integrazione per serie, che ha avuto una trattazione completa per opera del Lebesgue, di B. Levi, di G. Vitali.

Può essere interessante il notare con esempii come possa esistere l'integrale doppio $\int_\sigma dy \int f(x,y)\,dx$ esteso a un campo σ senza che esistano gli integrali analoghi estesi ai campi parziali, e quindi senza che esista il corrispondente integrale superficiale $\int_\sigma f(x,y)\,d\sigma$. Proveremo pure che in tale caso non è generalmente lecito invertire l'ordine delle integrazioni. Questi esempii serviranno anzi a porre in giusta luce il nostro risultato.

Sia σ un rettangolo con i lati paralleli agli assi coordinati; dividiamo un lato g parallelo all'asse delle x in infiniti segmentini $g_1, g_2, g_3, \ldots$; il primo dei quali sia la metà di g, e ciascuno dei segmenti g_r sia contiguo al precedente g_{r-1} ed abbia una lunghezza uguale alla metà di quella di g_{r-1}. Dividiamo corrispondentemente ogni corda di σ parallela a g. Indichiamo con g_r anche la lunghezza di g_r; e con

$$\psi(y) = \psi_1(y) + \psi_2(y) + \psi_3(y) + \cdots$$

una serie convergente ma non integrabile termine a termine, pure essendo le $\psi(y)$, $\psi_r(y)$ funzioni integrabili definite per i valori di y corrispondenti a punti di σ.

Costruiamo in σ una funzione $f(x,y)$ con questa legge. In un punto di σ, la cui proiezione su g cade entro g_r, il valore della $f(x,y)$ sia $\frac{1}{g_r}\psi_r(y)$; il valore di $f(x,y)$ in un punto di σ, la cui proiezione su g separi due segmenti consecutivi g_{r-1}, g_r sia arbitrario. In altre parole $f(x,y)$ valga $\frac{1}{g_i}\psi_i(y)$ dentro il rettangolo h_i avente per base il segmento g_i, e per altezza l'altezza di σ.

Si trova facilmente:

$$\begin{aligned} &\int_{(\sigma,y)} f(x,y)\,dx = \psi_1(y) + \psi_2(y) + \cdots = \psi(y) \\ &\int dy \int_{(\sigma,y)} f\,dx = \int \{\psi_1(y) + \psi_2(y) + \cdots\}\,dy = \int \psi(y)\,dy \end{aligned} \tag{9}$$

$$\begin{aligned} \int_\sigma f(x,y)\,d\sigma &= \lim_{r=\infty} \int_{(h_1+h_2+\cdots+h_r)} f(x,y)\,d\sigma = \\ &= \lim_{r=\infty} \sum_1^r \int dy \int_{g_i} f(x,y)\,dx = \lim_{r=\infty} \sum_1^r \int \psi_i(y)\,dy. \end{aligned} \tag{10}$$

La (10) si può scrivere *soltanto ammettendo che ne esista il primo membro*. E similmente si trova

$$\int_{(\sigma,x)} f(x,y)\,dy = \frac{1}{g_i} \int \psi_i(y)\,dy$$

ammesso che il valore costante dato alla x appartenga al segmento g_i. Se ne deduce

$$(11) \qquad \int_\sigma dx \int_{(\sigma,x)} f(x\,.\,y)\,dy = \sum_1^\infty \int \psi_i(y)\,dy\,,$$

ammesso che il primo membro esista.

Ora dalle nostre ipotesi segue che, pure esistendo il secondo membro di (9), possono non esistere i secondi membri di (10), (11); i quali, pure esistendo, possono essere distinti da quello.

Può dunque benissimo avvenire che non sia lecito invertire l'ordine delle integrazioni, od anche senz'altro che non esista l'integrale superficiale della $f(x\,,\,y)$.

Matematica. — *Coppie di superficie coniugate in deformazione*. Nota di Mauro Picone, presentata dal Socio L. Bianchi.

1. Il Bianchi [1] dice che due superficie S e S_1 sono *coniugate in deformazione* quando è possibile porre tra i loro punti una tal corrispondenza che ad ogni sistema di linee asintotiche attuali o virtuali sull'una corrisponda sull'altra un sistema di linee parimente asintotiche attuali o virtuali.

I due problemi di deformare la superficie S ovvero la S_1 sono da riguardarsi come intrinsecamente equivalenti, onde l'interesse di risolvere il seguente problema posto dal Bianchi:

Determinare le coppie di ds^2 *che possono appartenere a coppie di superficie coniugate in deformazione* [2].

Questo problema è stato completamente risoluto dal Bianchi e dal Servant [3], ed eccone la soluzione:

Se una superficie ne ammette un'altra coniugata in deformazione o essa (o la sua coniugata) è applicabile sopra una falda dell'evoluta di una superficie a curvatura costante positiva o sopra la più generale quadrica.

A questo teorema si è giunti per due diversi procedimenti analitici: quello usato dal Bianchi nella Nota citata è limitato al caso in cui i ds^2

[1] Bianchi, *Sopra un problema relativo alla teoria della deformazione delle superficie*, Rendiconti della R. Accad. dei Lincei, tom. XI, 1° sem. 1902; e *Lezioni di geometria differenziale*, vol. III, §§ 68 e seg.

[2] Sottintendiamo sempre le due superficie non ottenibili l'una dall'altra per una omotetia, poichè, com'è ovvio, due superficie omotetiche son sempre coniugate in deformazione.

[3] Bianchi, (N. c.); Servant, *Sur la deformation des surfaces*, Comptes Rendus, tom. 136, 1° sem. 1903.

appartengono a superficie di rotazione, quello seguito dal Servant al caso in cui i ds^2 non appartengono a superficie di rotazione. Inoltre nella breve Nota del Servant non è esposta la parte della ricerca che più interessa di esaminare a fondo, l'integrazione cioè dell'equazione differenziale a cui egli riduce il problema.

Credo utile perciò pubblicare questa breve Nota in cui ritrovo insieme i risultati del Bianchi e del Servant, accuratamente esponendo l'*immediata* completa integrazione dell'equazione differenziale nella quale traduco il problema di Bianchi.

2. Se gli elementi lineari ds^2 e ds_1^2 appartengono a coppie di superficie coniugate in deformazione, indicandone con $-\frac{1}{\varrho^2}$ e $-\frac{1}{\varrho_1^2}$ le rispettive curvatura e con $\left\{ \begin{matrix} i\,k \\ l \end{matrix} \right\}$, $\left\{ \begin{matrix} i\,k \\ l \end{matrix} \right\}_1$ i rispettivi simboli di Christoffel, devono verificarsi (ved. Bianchi, loc. cit.) le seguenti relazioni, *necessarie e sufficienti*,

$$
(1)\quad \left\{ \begin{array}{l}
\left\{ \begin{matrix} 1\,1 \\ 2 \end{matrix} \right\} = \left\{ \begin{matrix} 1\,1 \\ 2 \end{matrix} \right\}_1 , \quad \left\{ \begin{matrix} 2\,2 \\ 1 \end{matrix} \right\} = \left\{ \begin{matrix} 2\,2 \\ 1 \end{matrix} \right\}_1 , \\[2ex]
\left\{ \begin{matrix} 1\,1 \\ 1 \end{matrix} \right\} - 2 \left\{ \begin{matrix} 1\,2 \\ 2 \end{matrix} \right\} = \left\{ \begin{matrix} 1\,1 \\ 1 \end{matrix} \right\}_1 - 2 \left\{ \begin{matrix} 1\,2 \\ 2 \end{matrix} \right\}_1 , \quad \left\{ \begin{matrix} 2\,2 \\ 2 \end{matrix} \right\} - 2 \left\{ \begin{matrix} 1\,2 \\ 1 \end{matrix} \right\} = \left\{ \begin{matrix} 2\,2 \\ 2 \end{matrix} \right\}_1 - 2 \left\{ \begin{matrix} 1\,2 \\ 1 \end{matrix} \right\}_1 , \\[2ex]
\dfrac{\partial \log \varrho}{\partial u} - 2 \left\{ \begin{matrix} 1\,2 \\ 2 \end{matrix} \right\} = \dfrac{\partial \log \varrho_1}{\partial u} - 2 \left\{ \begin{matrix} 1\,2 \\ 2 \end{matrix} \right\}_1 , \\[2ex]
\dfrac{\partial \log \varrho}{\partial v} - 2 \left\{ \begin{matrix} 1\,2 \\ 1 \end{matrix} \right\} = \dfrac{\partial \log \varrho_1}{\partial v} - 2 \left\{ \begin{matrix} 1\,2 \\ 1 \end{matrix} \right\}_1 .
\end{array} \right.
$$

Dalle prime quattro equazioni si deduce che nella corrispondenza fra le due superficie si corrispondono le geodetiche, si potrà dunque [1] porre:

$$
ds^2 = \{\alpha(u) - \beta(v)\}\,(du^2 + dv^2),
$$

$$
ds_1^2 = \left\{ \frac{1}{\beta(v) + c} - \frac{1}{\alpha(u) + c} \right\} \left\{ \frac{du^2}{\alpha(u) + c} + \frac{dv^2}{\beta(v) + c} \right\},
$$

c designando una costante arbitraria. Assunti ds^2 e ds_1^2 sotto questa forma riescono sempre soddisfatte le prime quattro delle relazioni (1), si tratta dunque di determinare $\alpha(u)$ e $\beta(v)$ in modo che riescano altresì soddisfatte le ultime due:

$$
(2)\quad \left\{ \begin{array}{l}
\dfrac{\partial}{\partial u} \log \dfrac{\varrho}{\varrho_1} = 2 \left\{ \begin{matrix} 1\,2 \\ 2 \end{matrix} \right\} - 2 \left\{ \begin{matrix} 1\,2 \\ 2 \end{matrix} \right\}_1 , \\[2ex]
\dfrac{\partial}{\partial v} \log \dfrac{\varrho}{\varrho_1} = 2 \left\{ \begin{matrix} 1\,2 \\ 1 \end{matrix} \right\} - 2 \left\{ \begin{matrix} 1\,2 \\ 1 \end{matrix} \right\}_1 .
\end{array} \right.
$$

[1] Dini, *Sopra un problema della rappresentazione geografica di una superficie sopra un'altra*, Annali di Matematica, tom. III, 1869; Darboux, *Leçons sur la théorie générale des surfaces*, tom. III, cap. III.

Ma si ha

$$2\begin{Bmatrix}12\\2\end{Bmatrix} - 2\begin{Bmatrix}12\\2\end{Bmatrix}_1 = \frac{d}{du}\log(\alpha+c)\ ,\quad 2\begin{Bmatrix}12\\1\end{Bmatrix} - 2\begin{Bmatrix}12\\1\end{Bmatrix}_1 = \frac{d}{dv}\log(\beta+c),$$

per cui le (2) equivalgono alla seguente unica relazione

$$\frac{1}{\varrho_1^2} = \frac{m(\alpha+c)^2(\beta+c)^2}{\varrho^2}, \tag{3}$$

dove m designa una costante arbitraria. Poniamo

$$\alpha + c = a^2 \quad , \quad \beta + c = b^2,$$

si avrà

$$\frac{1}{\varrho^2} = \frac{(aa'' - a'^2)a^2 + (bb'' - b'^2)b^2 - (aa'' + a'^2)b^2 - (bb'' + b'^2)a^2}{(a^2-b^2)^3}$$

$$\frac{1}{\varrho_1^2} = a^3b^3\,\frac{(ba'' - ab'')(a^2-b^2) - 2ab(a'^2 + b'^2)}{(a^2-b^2)^3},$$

e la (3), se poniamo

$$a^2a''(1-ma^2) - aa'^2(2-ma^2) = A_1\ ,\ b^2b''(1-mb^2) - bb'^2(2-mb^2) = B_1,$$

$$-a''(1-ma^2) + maa'^2 = A_2\ ,\qquad -b''(1-mb^2) + mbb'^2 = B_2,$$

si traduce nella seguente equazione differenziale fra a e b:

$$A_1b + A_2b^3 + aB_1 + a^3B_2 = 0, \tag{4}$$

che si tratta di integrare.

Conviene ora esaminare separatamente il caso in cui il ds^2 appartiene ad una superficie di rotazione dall'altro in cui non vi appartiene.

3. *Caso delle superficie di rotazione.* — Si potrà supporre $b^2 = \text{cost.} = 1$, risulterà $B_1 = B_2 = 0$, e si deve ricavare a dalla seguente equazione differenziale

$$A_1 + A_2 = 0,$$

che si scrive

$$aa''(a^2-1)(1-ma^2) = aa'^2(2-m-ma^2),$$

od anche

$$\frac{a''}{a'} = \frac{2aa'}{a^2-1} + \frac{maa'}{1-ma^2},$$

da cui integrando si trae

$$\frac{du}{da} = c\,\frac{\sqrt{1-ma^2}}{a^2-1}.$$

Si ha pertanto

$$ds^2 = c^2 \frac{1 - ma^2}{a^2 - 1} da^2 + (a^2 - 1)\, dv^2,$$

$$ds_1^2 = c^2 \frac{1 - ma^2}{a^4(a^2 - 1)} da^2 + \frac{a^2 - 1}{a^2} dv^2,$$

e ponendo $a^2 - 1 = r^2$, $1 - \frac{1}{a^2} = r_1^2$,

$$ds^2 = c^2 \left(\frac{1}{1 + r^2} - m \right) dr^2 + r^2 dv^2,$$

$$ds_1^2 = c^2 \left(1 - \frac{m}{1 - r_1^2} \right) dr_1^2 + r_1^2 dv^2.$$

È il risultato del Bianchi. Per $m = 1$ e c puramente immaginaria il primo degli elementi lineari scritti appartiene ad una falda dell'evoluta di una superficie a curvatura costante positiva $-\frac{1}{c^2}$; per $m \neq 1$ entrambi i ds^2 scritti appartengono a quadriche di rotazione (1).

4. *Caso in cui le due superficie non sono di rotazione.* — Si dovrà allora cercare di soddisfare alla (4) con due funzioni $a(u)$ e $b(v)$, nessuna delle due costanti. Se b non è costante sarà possibile scegliere due valori v_1 e v_2 della v per modo che risulti $b^2(v_1) \neq b^2(v_2)$. Scriviamo la (4) per ciascuno dei due indicati valori della v, lasciando la u affatto variabile, verremo così a scrivere due equazioni lineari e distinte a coefficienti costanti a cui soddisfano le funzioni A_1, A_2, a, a^3, equazioni che, potendosi risolvere rispetto alle A_1 e A_2, daranno

$$(5) \qquad \begin{cases} A_1 = c_{11} a + c_{12} a^3, \\ A_2 = c_{21} a + c_{22} a^3, \end{cases}$$

dove le c_{ik} designano delle costanti. Introduciamo le espressioni (5) delle A_1, A_2 nella (4) e ordiniamo rispetto alle potenze a, a^3; la (4) così scritta, se non risultasse nullo ciascun coefficiente nel [illegible] ordinamento, esprimerebbe per ogni valore di v una relazione lineare a coefficienti costanti fra le funzioni a, a^3, circostanza questa [illegible] non può aver luogo per a diversa da una costante. Segue da ciò che, come la funzione $a(u)$ deve soddisfare alle due equazioni (5), così la $b(v)$ deve [illegible]disfare alle seguenti due:

$$(6) \qquad \begin{cases} B_1 = - c_{11} b - [illegible] c_{21} b^3, \\ B_2 = - c_{12} b - [illegible] c_{22} b^3. \end{cases}$$

(1) Per $m = 1$ e c reale (positiva) il ds^2 appartiene al *catenoide* di parametro c, ma il ds^2 ad una superficie immaginari. Per un esauriente esame delle ulteriori circostanze geometriche cfr. la N. c. del Bianchi.

Dopo ciò tutto è ricondotto alla ricerca di tali valori per le costanti c_{ik} (fino ad ora indeterminate) che ciascuno dei sistemi (5) e (6) ammetta una soluzione, nella rispettiva funzione incognita, diversa da una costante.

Ora, sommando le due equazioni del sistema (5) dopo aver diviso la prima e moltiplicato la seconda per a, si deduce

$$2a'^2(ma^2 - 1) = c_{11} + (c_{12} + c_{21})\,a^2 + c_{22}a^4 , \tag{7}$$

equazione che definisce a. La funzione a definita dalla (7) soddisfa alla equazione

$$A_2 = \frac{c_{12} + c_{21}}{2}\,a + c_{22}a^3 ,$$

ottenuta da quella derivando e dividendo per a' (diversa da zero); per cui affinchè essa a soddisfi alle (5) occorre e basta che sia

$$c_{12} = c_{21} , \tag{8}$$

rimanendo c_{11} e c_{22} affatto arbitrarie. Valendo la (8) si ha altresì che la funzione b definita dall'equazione

$$2b'^2(mb^2 - 1) = -c_{11} - (c_{12} + c_{21})\,b^2 - c_{22}b^4 ,$$

soddisfa alle (6).

Si avranno pertanto le seguenti espressioni per la più generale coppia di ds^2 coniugati in deformazione, non appartenenti a superficie di rotazione,

$$ds^2 = 2(a^2 - b^2)\left\{\frac{(ma^2 - 1)\,da^2}{c_0 + c_1a^2 + c_2a^4} + \frac{(1 - mb^2)\,db^2}{c_0 + c_1b^2 + c_2b^4}\right\} ,$$

$$ds_1^2 = 2\left(\frac{1}{b^2} - \frac{1}{a^2}\right)\left\{\frac{(ma^2 - 1)\,da^2}{a^2(c_0 + c_1a^2 + c_2a^4)} + \frac{(1 - mb^2)\,db^2}{b^2(c_0 + c_1b + c_2b^4)}\right\} ,$$

c_0, c_1, c_2 designando costanti arbitrarie. Si può a meno di omotetie supporre $m = 1$ e trascurare i fattori costanti per cui risultano moltiplicati i due ds^2, se, ciò sottinteso, si pone

$$a^2 = \xi , \; b^2 = \eta \quad ; \quad \frac{1}{a^2} = \xi_1 , \; \frac{1}{b^2} = \eta_1 ,$$

si avranno le seguenti espressioni per gli ottenuti ds^2:

$$(a) \qquad ds^2 = (\xi - \eta)\left\{\frac{(\xi - 1)\,d\xi^2}{c_0\xi + c_1\xi^2 + c_2\xi^3} + \frac{(1 - \eta)\,d\eta^2}{c_0\eta + c_1\eta^2 + c_2\eta^3}\right\} ,$$

$$(b) \qquad ds_1^2 = (\xi_1 - \eta_1)\left\{\frac{(\xi_1 - 1)\,d\xi_1^2}{c_2\xi_1 + c_1\xi_1^2 + c_0\xi_1^3} + \frac{(1 - \eta_1)\,d\eta_1^2}{c_2\eta_1 + c_1\eta_1^2 + c_0\eta_1^3}\right\} .$$

entrambi appartenenti alla più generale quadrica. È il risultato del Servant.

Per quanto riguarda le relazioni geometriche tra le due quadriche coniugate in deformazione, aventi gli elementi lineari dati dalle (a) e (b), vedasi la Nota del Bianchi: *Sulle quadriche coniugate in deformazione* [1] nella quale, indipendentemente dai risultati del Servant, trovansi determinate tutte le coppie di quadriche coniugate in deformazione.

Matematica. — *Osservazioni sulle funzioni continue.* Nota di Gustavo Sannia, presentata dal Socio E. D'Ovidio.

Consideriamo una funzione $y = f(x)$ definita in un intervallo (finito o infinito) I, i cui valori esauriscano un intervallo (finito o infinito) J, il quale faccia parte del campo di esistenza di un'altra funzione $z = g(y)$; sicchè si possa anche considerare z come funzione (di funzione) di x in I:

$$z = g(f(x)) = F(x).$$

Come è noto, se $f(x)$ e $g(y)$ sono continue in I ed J, anche $F(x)$ è continua in I. Ora è naturale ed utile il domandarsi se, ammessa la continuità per altre due, g ed F o f ed F, delle tre funzioni f, g ed F, ne segua ancora necessariamente la continuità per la terza f o g.

Si vede subito che: *a) se* $F(x)$ *è continua in* I *e* $g(y)$ *è continua in* J, $f(x)$ *non è necessariamente continua in* I [2].

Dimostreremo invece che: *b) se* $f(x)$ *ed* $F(x)$ *sono continue in* I, *anche* $g(y)$ *è continua in* J.

Premettiamo un lemma.

Sia $y = f(x)$ *una funzione continua in* I *e* γ *un punto interno in senso stretto all'intervallo* J *formato dai suoi valori. Fra tutti i punti di* I *ove* $f(x)$ *assume il valore* γ *ve n'è sempre almeno uno* c' *in un intorno (almeno sinistro o destro) del quale i valori assunti da* $f(x)$ *sono tutti minori di* γ, *e ve n'è sempre almeno uno* c'' *in un intorno (almeno sinistro o destro) del quale i valori assunti da* $f(x)$ *sono tutti maggiori di* γ.

[1] Rendiconti della R. Accad. dei Lincei, tom. XII, 1° sem. 1903.

[2] Valga un esempio. La funzione

$$y = f(x) = \frac{1}{x^2} \quad \text{per} \quad x \neq 0\ ,\ f(0) = 0$$

è discontinua in $I = (-\infty, +\infty)$ ed ivi assume tutti i valori di $J = (0, +\infty)$. In J (e fuori di J) è continua la funzione $g(y) = ye^{-y}$, ed è pure continua in I la funzione composta:

$$F(x) = g(f(x)) = \frac{1}{x^2} e^{-\frac{1}{x^2}} \quad \text{per} \quad x \neq 0\ ,\ F(0) = 0.$$

Che se poi J *è finito superiormente* (*inferiormente*) *e* γ *è il suo estremo superiore* (*inferiore*), *esisterà il solo punto* c' (c'').

Supponiamo che γ sia interno ad J in senso stretto o ne sia l'estremo superiore (se J è finito superiormente), e consideriamo un valore qualsiasi γ_1 di J minore di γ. Esisteranno certamente in I almeno due punti c_1 e c dove $f(x)$ assumerà rispettivamente i valori γ_1 e γ: per fissare le idee supponiamo $c_1 < c$. La $f(x)$ potrà ancora assumere il valore γ in un numero finito o infinito di valori dell'intervallo (c_1, c), oltre che nell'estremo c: ma in ogni caso questi valori ammetteranno un minimo c'; perchè, se essi sono in numero infinito e c' è il loro limite inferiore, in c' la funzione continua $f(x)$ assumerà ancora il valore γ.

È questo il punto c' di cui si parla nell'enunciato. Infatti nel suo intorno sinistro (c_1, c') la $f(x)$ non assume mai il valore γ, tranne che in c', e quindi non vi assume neppure valori maggiori di γ, perchè in c_1 assume un valore minore γ_1.

Analogamente si dimostra l'esistenza del punto c'', se γ è interno ad J in senso stretto e ne è l'estremo inferiore (se J è finito inferiormente). Quel che più importa notare è che, se γ è interno ad J in senso stretto, i punti c' e c'' esistono entrambi. (Possono anche coincidere, ed allora $f(x)$ è crescente o decrescente nel punto $c' = c''$).

Ciò premesso, supponiamo, giusta l'enunciato b), che $f(x)$ ed $F(x)$ siano continue in I. Consideriamo un valore qualunque γ di J e la corrispondente coppia di punti c' e c'' or ora definita per la funzione $f(x)$. Se γ non è estremo superiore di J, esisterà il punto c' ed in un suo intorno (per esempio) sinistro la funzione $y = f(x)$ assumerà valori tutti minori di γ, anzi questi valori *esauriranno tutto un interno sinistro di* γ. A sinisira di c' è pure continua $F(x)$, quindi dato un numero positivo ε, risulterà, per tutti i punti di un intorno sinistro di c',

$$|F(x) - F(c')| = |g(f(x)) - g(f(c'))| < \varepsilon,$$

quindi

$$|g(y) - g(\gamma)| < \varepsilon \tag{1}$$

per tutti i corrispondenti valori y di $f(x)$. Or restringendo (se occorre) quell'intorno, i detti valori y finiranno per esaurire tutto un intorno sinistro di γ; dunque la (1) prova che $g(y)$ è continua a sinistra di γ. Analogamente si prova, adoperando il punto c'', che $g(y)$ è continua a destra di γ, se γ non è estremo superiore di J; ne segue che $g(y)$ è continua in γ, se γ è interno ad J in senso stretto.

All'enunciato b) si può anche dare la forma seguente: *se da una funzione* $F(x)$, *continua in un intervallo* I, *si elimina la variabile* x *col porre* $y = f(x)$, *ove* $f(x)$ *è una funzione continua in* I, *il risultato* $g(y)$

dell'eliminazione (supposta possibile) sarà funzione continua in ogni intervallo J *appartenente al campo dei valori assunti da* $f(x)$ *in* I.

In particolare: *se la funzione* $y = f(x)$ *continua in* I, *ammette una funzione inversa* $x = g(y)$ *in* J, *questa è continua in* J.

Poichè $F(x) = g(f(x)) = x$ è continua in I.

Il teorema *b*) si può estendere al caso in cui y sia funzione di più variabili $x_1, x_2, \dots, x_n$ nel campo rettangolare C costituito dagli intervalli $I_1, I_2, \dots, I_n$ ed ivi essa prenda tutti i valori di un intervallo J: se $y = f(x_1, \dots, x_n)$ *ed* $F(x_1, \dots, x_n) = g(f(x_1, \dots, x_n))$ *sono continue in* C, *anche* $g(y)$ *è continua in* J.

Sia infatti γ un valore di J (non estremo inferiore) e γ' un altro valore di J minore di γ; siano inoltre $(c_1, \dots, c_n)$ e $(c'_1, \dots, c'_n)$ due punti di C, certamente esistenti, ove $f(x_1, \dots, x_n)$ prenda rispettivamente i valori γ e γ'. Posto $c_i - c'_i = d_i$, il punto

$$x_i = c'_i + t d_i \qquad (i = 1, 2, \dots, n)$$

appartiene al campo C per tutti i valori di t nell'intervallo $T = (0, 1)$, quindi risultano ben definite nell'intervallo T le funzioni di t

$$f(c'_1 + t d_1, \dots, c'_n + t d_n) = \varphi(t)$$
$$g(f(c'_1 + t d_1, \dots, c'_n + t d_n)) = g(\varphi(t))$$

ed ivi sono continue. Inoltre la prima $\varphi(t)$ prende in T tutti i valori dell'intervallo (γ', γ), estremi inclusi (rispettivamente per $t = 0$ e $t = 1$). Ne segue, pel teorema *b*), che $g(\varphi(t))$ è anche funzione continua della variabile $y = \varphi(t)$ nell'intervallo (γ', γ) e quindi, in particolare, che essa è continua a sinistra di γ. Analogamente si proverebbe che essa è continua a destra di γ, se γ non è estremo superiore di J.

Meccanica. — *Sul moto di un punto attratto da più centri fissi.* Nota del dott. G. Armellini, presentata dal Corrisp. E. Almansi.

Matematica. — *Un teorema di Paolo Ruffini sulla « Teoria delle sostituzioni ».* Nota di Ettore Bortolotti, presentata dal Socio E. Bianchi.

Queste Note saranno pubblicate nel prossimo fascicolo.

Fisica. — *La costante dielettrica dell'aria fino a 350 atmosfere.* Nota di A. Occhialini ed E. Bodareu, presentata dal Corrispondente A. Battelli (1).

Nell'intraprendere queste ricerche sopra la costante dielettrica dell'aria fortemente compressa abbiamo avuto principalmente in mira l'indagine dei limiti di validità delle relazioni teoriche inerenti a questo coefficiente. Data la piccolezza delle variazioni che la c. d. dei gas subisce anche per considerevoli variazioni di densità, quelle relazioni sono prossimamente verificate anche in larghi intervalli di pressione; perchè non si può decidere se gli scostamenti che pur si verificano dalla legge siano dovuti a errori sperimentali o ad inesattezze delle formole.

Così le espressioni che più spesso si invocano nella relazione fra la c. d. e la densità, $\frac{K-1}{K+2}\cdot\frac{1}{d}=\text{cost}$ e $\frac{K-1}{d}=\text{cost}$, evidentemente incompatibili fra loro, ci si sono presentate ugualmente accettabili per l'aria finchè non abbiamo oltrepassate le 200 atmosfere; giacchè tanto l'una che l'altra presentavano scostamenti dello stesso ordine.

Ora volendo decidere se delle due formole una è da ritenersi esatta, era necessario spingere la pressione a un tale grado che gli scostamenti eventuali dalla legge divenissero grandi al punto da non essere più confondibili con gli errori sperimentali. Per questo abbiamo intrapreso la ricerca per l'aria anche al di sopra di 200 atm. e qui diamo i risultati fino a 350 atm. circa. Nostro desiderio sarebbe stato di spingerci ancora più avanti, ma lo scoppio del recipiente in cui era compresso il gas ha interrotto le nostre ricerche, e, procurando ingenti danni a tutto il dispositivo circostante, ci ha obbligati a una lunga sosta. Però i risultati ottenuti bastano già per rispondere alla domanda che ci eravamo posta.

1. *Il metodo di misura della costante dielettrica.* — Il metodo da noi usato per la misura della c. d. dei gas è, all'infuori di poche modificazioni, quello usato da Lebedew (2) nelle sue ricerche sui vapori, e si fonda sul principio seguente: si abbiano due condensatori dei quali le due armature inducenti siano cariche di segno opposto nello stesso tempo che le due armature indotte sono in comunicazione col suolo. Allora su queste ultime

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto di Fisica di Pisa, diretto dal prof. A. Battelli.
(2) Lebedew, Ann. d. phys, 44, 288, 1891.

si indurranno cariche di segno contrario che saranno numericamente uguali se sarà soddisfatta una ben nota relazione fra i potenziali di carica e le capacità dei condensatori.

L'uguaglianza in valore assoluto delle due cariche indotte potrà esser verificata con molta precisione connettendo fra loro e con un elettrometro le due armature indotte isolate dal suolo, e mettendo a terra invece la coppia delle armature inducenti. L'ago dell'apparecchio di misura resterà fermo quando la neutralizzazione delle cariche indotte sarà completa.

Supponiamo che questo sia verificato quando le armature dei due condensatori sono immerse nell'aria in condizioni normali; dopo sostituiamo completamente il dielettrico di uno dei condensatori con un altro che abbia una c. d. K volte più grande di quella dell'aria. Se le due armature inducenti fossero di nuovo caricate agli stessi potenziali adoperati precedentemente, la neutralizzazione delle cariche indotte non potrebbe avere più luogo. Per ottenere ancora questa neutralizzazione, bisogna ridurre il potenziale di carica del condensatore variato K volte più piccolo; sicchè chiamando π_0 e $\pi_0 - \Delta\pi$ rispettivamente il potenziale primitivo e quello ridotto, la c. d. del mezzo in esame rispetto all'aria nelle condizioni normali risulterà

$$\frac{\pi_0}{\pi_0 - \Delta\pi} .$$

Se poi si volesse la c. d. K riferita al vuoto, allora si avrebbe

$$(1) \qquad K = K_0 + \frac{\pi_0}{\pi_0 - \pi\Delta} ,$$

dove K_0 è il valore della c. d. dell'aria nelle condizioni normali, quando si assuma uguale all'unità quella del vuoto.

Per comodità di calcolo giova trasformare la (1) nel seguente modo

$$\frac{K - K_0}{K_0} = \frac{\Delta\pi}{\pi_0 - \Delta\pi}$$

$$K = K_0 + K_0 \frac{\Delta\pi}{\pi_0 - \Delta\pi}$$

$$K = K_0 + \frac{\Delta\pi}{\pi_0 - \Delta\pi} + (K_0 - 1) \frac{\Delta\pi}{\pi_0 - \Delta\pi} .$$

Ora $K_0 = 1{,}00055$ circa; $\pi_0 = 40$ volta circa nelle nostre determinazioni fino a 200 atm. ed è uguale a 20 v. circa per le pressioni maggiori; $\Delta\pi < 4$ volta; quindi

$$(K_0 - 1) \frac{\Delta\pi}{\pi_0 - \Delta\pi} < 0{,}0001.$$

E siccome il metodo che noi abbiamo adottato, come sarà spiegato in seguito, non comporta un'approssimazione superiore a 0,0001, così possiamo ritenere come valore della c. d. quello data dalla formola

$$(2) \qquad K = K_0 + \frac{\Delta\pi}{\pi_0 - \Delta\pi} .$$

Le considerazioni precedenti si applicano soltanto quando l'induzione di un'armatura sull'altra avviene attraverso a un dielettrico omogeneo e completamente sostituibile. In pratica a sostegno delle armature sono necessarî dielettrici solidi che renderebbero inapplicabile la relazione (1), quando non si prendessero precauzioni opportune. Il modo più semplice per superare questa difficoltà ci è parso di far sì che l'induzione avvenisse dentro una cavità metallica praticamente chiusa, nell'interno della quale non vi fosse traccia dei dielettrici solidi.

Come si sia raggiunto questo scopo e come si sia realizzato tutto il dispositivo sperimentale è stato detto diffusamente in una Nota preliminare [1].

2. *Misura della densità dei gas.* — Contemporaneamente alla misura della c. d. si è fatta la misura della densità. A tal fine il recipiente che contiene il condensatore di misura è stato messo in comunicazione con un densimetro che uno di noi ha descritto diffusamente in una Nota a parte [2]. Ricordiamo che, secondo il metodo adottato, un volume v di gas compresso alla densità da determinare e separato in una camera (camera di compressione), è dilatato in un volume $V + v$; e dalla pressione H del gas così dilatato, oltre che dalla pressione h preesistente all'espansione nel volume V, si deduce come valore della densità cercata

$$(3) \qquad d = \frac{V + v}{v} \frac{H}{76} \frac{1}{1 + \alpha t} - \frac{V}{v} \frac{h}{76} \frac{1}{1 + \alpha t} ,$$

dove t è la temperatura centigrada del gas, α il coefficiente di dilatazione dei gas. H e h sono misurati in cm.

Nelle precedenti ricerche si hanno i seguenti valori delle costanti:

$V = 921{,}75$ cm³ a 10°,5; coeff. di dil. cubica del recipiente

(vetro) = 0,00002549

$v = 3{,}4770$ cm³ a 0°; coeff. di dilat. cubica del rec.

(acciaio) = 0,0000333.

[1] Nuovo Cimento, 5, pag. 16, 1913.

[2] A. Occhialini, *Un densimetro per alte pressioni*, Nuovo Cimento, vol. IV, dicembre 1912.

3. *Compressione del gas.* — Fino a 200 atm. l'aria è stata compressa mediante una pompa della casa Whitehead e incanalata nella conduttura di rame ad alta pressione che si distende in tutto l'Istituto.

Così le misure potevano essere fatte senza difficoltà in una comune stanza di laboratorio molto lontana dalla sala delle macchine in cui trovasi il compressore. L'aria è stata fatta passare attraverso a colonne di idrato calcico e sodico per privarla dell'umidità e dell'anidride carbonica. La perfetta secchezza dell'aria era controllata durante le misure in modo molto semplice; giacchè la minima traccia di umidità portava una notevole diminuzione nell'isolamento, così da rendere incerte le misure.

In comunicazione col recipiente che conteneva il condensatore di misura era posto un altro recipiente identico nel quale poteva essere iniettato un liquido (olio di vaselina) per mezzo di un compressore di Cailletet a 1000 atmosfere. Così, dopo aver portata l'aria a 200 atm. nei due recipienti, si poteva elevare la sua pressione al di sopra di questo limite riducendone il volume.

La tenuta di tutte le parti fu oggetto di scrupolose cure e le determinazioni furono eseguite allorchè essa appariva perfetta.

4. *Approssimazione nel calcolo della costante dielettrica.* — L'approssimazione data dalla formola (2)

$$K = K_0 + \frac{\Delta\pi}{\pi_0 - \Delta\pi}$$

dipende soltanto dal termine $\frac{\Delta\pi}{\pi_0 - \Delta\pi}$.

Ora si ha

$$\delta \frac{\Delta\pi}{\pi_0 - \Delta\pi} = \frac{(\pi_0 - \Delta\pi)\,\delta\Delta\pi + \Delta\pi\,\delta(\pi_0 - \Delta\pi)}{(\pi_0 - \Delta\pi_0)^2}.$$

Per pressioni inferiori a 200 questo errore risulta [1] minore di $\frac{1}{5000}$; per pressioni maggiori non supera $\frac{1}{3000}$.

Quindi il valore della costante dielettrica ha un'incertezza che, anche nel caso più sfavorevole, non raggiunge 3 unità del 4° ordine decimale; fino a 200 atm. l'incertezza è inferiore a 2 unità; noi conserveremo perciò quattro cifre decimali.

5. *Risultati numerici.* — Ci riserbiamo di discutere in seguito la relazione fra costante dielettrica e densità: ma fin d'ora possiamo ammettere

[1] Cfr. Memoria citata.

che dentro piccoli intervalli sia verificata la formola

$$\frac{K-1}{d} = \text{costante.}$$

Di questa formola ci siamo serviti per riportare i valori della c. d. dati dalle misure ad alcuni punti fissi e precisamente alle densità di 60, 95, 115, 140, 150, 175, 180, 195, 225, 250 e 275.

In tal modo abbiamo ottenute le medie riportate nella seguente tabella. I dati che hanno servito a computare le medie si riferiscono a temperature comprese fra 14° e 20° C.

TABELLA DELLE MEDIE.

Pressioni approssimate in atm.	Densità d	Costante dielettrica K
64	60	1,0357
101	95	1,0567
124	115	1,0684
149	140	1,0839
162	150	1,0903
192	175	1,1053
196	180	1,1092
217	195	1,1182
255	225	1,1373
293	250	1,1526
334	275	1,1691

6. *Indice di rifrazione e costante dielettrica.* — Mettiamo qui sotto a confronto i quadrati dell'indice di rifrazione trovati da Magri [1] con i valori della costante dielettrica trovati dal Tangl [2] e da noi alle diverse densità.

d	K (Occhialini e Bodareu)	n^2 (Magri)	K (Tangl)
60	1,0357	1,0357	1,0346
95	1,0567	1,0571	1,0553
115	1,0684	1,0692	—
140	1,0839	1,0847	—
150	1,0903	1,0907	—
175	1,1053	1,1061	—

I valori della costante dielettrica riescono costantemente inferiori ai corrispondenti valori dell'indice di rifrazione ma le differenze sono piccolissime e non superano mai 8 unità della quarta decimale. Quindi possiamo

[1] L. Magri, Nuovo Cimento, 7, pag. 81, 1904.
[2] Tangl., Ann. d. Phys, *23*, 559, 1907.

ritenere verificata la relazione di Maxwell con una approssimazione finora non raggiunta.

7. *Costante dielettrica e densità.* — Fra le relazioni proposte per stabilire un legame tra la c. d. e la densità ricordiamo quella di Clausius-Mossotti

$$\frac{K-1}{K+2}\cdot\frac{1}{d}=\text{costante},$$

la quale è stata dedotta in base alla teoria di Mossotti sulla costituzione dei dielettrici, ed è stata ritrovata da Lorentz mediante le teorie elettroniche. Una formola approssimata della precedente è

$$\frac{K-1}{d}=\text{costante}.$$

Qui sotto riportiamo i valori di questi due rapporti alle diverse densità

d	$\frac{K-1}{K+2}\cdot\frac{1}{d}\cdot 10^6$	$\frac{K-1}{d}\cdot 10^6$
60	196	596
95	195	597
115	194	595
140	194	599
150	195	602
175	194	602
180	195	607
195	195	606
225	195	610
250	195	614
275	195	618

L'esame di questa tabella toglie qualunque dubbio sulla validità delle due formole. Mentre il termine $\frac{K-1}{d}$ cresce col crescere della pressione e presenta scostamenti del 4 %, il termine $\frac{K-1}{K+2}\cdot\frac{1}{d}$ non presenta che variazioni spiegabilissime con le disuguali condizioni di temperatura in cui si sono eseguite le varie determinazioni, e non mostra nessuna tendenza sistematica col variare della pressione.

Le nostre ricerche bastano a fare ritenere valida la relazione

$$\frac{K-1}{K+2}\cdot\frac{1}{d}=195.10^{-6} \qquad (4)$$

ed a far rigettare la formola $\frac{K-1}{d}=\text{cost}$. Sul valore della costante della

(4) non ci troviamo d'accordo con quello fornito da Tangl (1), che è 192.10^{-6} Ma dal minuto esame dei metodi, dalla valutazione dei possibili errori non troviamo ragione di aver dubbî sulle nostre conclusioni

Tanto più che se per estrapolazione si calcola dalla (4) il valore di K relativo alla pressione atmosferica si trova 1.000585 cioè un valore quasi identico a quello 1.000586 trovato direttamente dal Klemenčič e vicinissimo a quello 1.000590 del Boltzmann: mentre con la costante di Tangl si troverebbe 1.000573 ossia un valore notevolmente diverso dalle due più accreditate determinazioni dirette della c. d. dell'aria nelle condizioni normali.

Concludendo, compiamo il gradito dovere di ringraziare l'on. prof. Battelli per i larghi mezzi di ricerca che ha messo a nostra disposizione.

Fisica. — *Sulla birifrangenza della sostanza corticale dei peli animali.* Nota II di A. Pochettino, presentata dal Socio P. Blaserna.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

Chimica. — *Composti del nichel monovalente* (2). Nota I di I. Bellucci ed R. Corelli, presentata dal Socio E. Paternò.

Intorno ai composti del nichel monovalente si trovano nella letteratura chimica ben poche notizie, riferibili sopratutto al sottossido Ni_2O ed al sottosolfuro Ni_2S, la cui esistenza, specialmente del primo, non è dimostrata con sufficiente sicurezza (3).

(1) Tangl, Ann. d. Phys., 26, pag. 59, 1908.

(2) Lavoro eseguito nell'Istituto Chimico della R. Università di Roma.

(3) Le notizie che si hanno su tale punto possono così riassumersi:

a) *Sottossido* Ni_2O. — Prenderebbe origine:

1°) arroventando il nichel all'aria, come massa spugnosa, la quale, essendo attirata da un magnete, è con tutta probabilità una miscela di Ni con NiO;

2°) riducendo l'ossido di nichel con ossido di carbonio a 420°, ciò che è in contrasto col fatto che già a 400° l'ossido di carbonio riduce l'NiO a nichel metallico;

3°) mantenendo l'ossido NiO a 210°-214° in corrente d'idrogeno. A proposito di quest'ultimo metodo va notato che molto recentemente Senderens e Aboulenc (Bullet. (4), *11*. 645 [1912]) hanno affermato che la formazione dell'Ni_2O in tal modo è più che altro da attribuirsi a casi fortuiti di arresto nella marcia della riduzione.

b) *Sottosolfuro* Ni_2S. — Prenderebbe origine:

1°) riducendo il solfato di nichel con idrogeno o con zolfo al calor rosso;

2°) fondendo insieme solfato di nichel, carbonato di potassio e zolfo;

3°) trattando il nichel con vapori di solfuro di carbonio al rosso bianco;

4°) dissociando il solfuro NiS alla temperatura dell'arco elettrico.

La ricerca e lo studio dei composti monovalenti del nichel assume pertanto una notevole importanza, non tanto in sè stessa, per l'interesse che può offrire una nuova forma d'ossidazione, quanto e specialmente nei riguardi del sistema periodico, ove il nichel, malgrado il peso atomico sfavorevole, viene giustamente mantenuto in immediata vicinanza del rame, che ha per l'appunto la forma monovalente nettamente sviluppata. Da un sicuro accertamento della forma monovalente del nichel, risulterebbe infatti sempre più evidente il carattere di transizione tra l'ottavo ed il primo gruppo del sistema periodico, mentre in pari tempo apparirebbero sempre più strette le analogie già tanto numerose esistenti tra il rame ed il nichel.

Nell'intento di portare un contributo a tale questione noi abbiamo ripreso in esame il comportamento caratteristico, noto già da tempo, che offrono le soluzioni dei nichelocianuri $NiCy_4R_2^1$ di fronte ad agenti riducenti. Contrariamente alle conclusioni tuttora dominanti cui erano pervenuti nel passato alcuni sperimentatori in riguardo a tale processo di riduzione, noi siamo giunti a precisare che trattasi nel caso speciale della formazione di cianosali del nichel monovalente, ossia della comparsa della forma monovalente del nichel in maniera nettamente pronunciata.

Abbiamo già compiuto intorno a questo argomento una numerosa serie di ricerche che ci riserbiamo di proseguire ed ampliare. Crediamo frattanto opportuno di comunicare fin da ora parte dei risultati ottenuti, pubblicando questa prima Nota alla quale presto faremo seguire delle altre.

Parte storica.

G. Papasogli [1] fin dal 1879 aveva osservato che una lamina di zinco immersa in una soluzione di nichelocianuro potassico $NiCy_4K_2$, si ricopre subito o quasi subito di piccole bollicine che man mano vanno moltiplicandosi formando un notevole sviluppo gassoso; sulla lamina si deposita contemporaneamente del nichel allo stato polveroso nero, e si producono attorno ad essa delle dense nubi formate da un liquido rosso intenso, dimodochè a poco a poco tutta la soluzione risulta colorata in rosso sangue. Lo stesso autore ha osservato che tale colorazione rossa può anche ottenersi al catodo (di zinco od alluminio), qualora si elettrolizzi in tubo ad U una soluzione di nichelocianuro. Cessando l'azione riducente, il liquido rosso esposto all'aria

---

Bornemann studiando termicamente il sistema nichel-zolfo (Metall. *5*, 13 [1908]; *7*, 667 [1910]) non ha avuto alcun accenno al composto Ni_2S..

c) Hollard (Bullet. *31*, 67 [1904]) ha inoltre trovato che l'elettrolisi del solfato di nichel può dar luogo ad un rendimento in nichel molto superiore a quello previsto in base all'equivalente elettrochimico del nichel bivalente, il che condurrebbe ad ammettere nel bagno elettrolitico l'esistenza del solfato nicheloso SO_4Ni_2.

[1] Gazz. Chim. Ital., *9*, 509 [1879].

torna più o meno rapidamente al colorito giallognolo dell'originario nichelocianuro; è appunto a causa di questa grande alterabilità della soluzione rossa che Papasogli non è riuscito ad isolare da essa alcun composto, limitandosi a supporre, com'era logico, che la colorazione stessa dipendesse da un nuovo composto cianurato del nichel, originatosi per riduzione del nichelocianuro $NiCy_4K_2$, sotto l'influenza dell'idrogeno nascente.

Sottoponendo agli stessi mezzi di riduzione altri cianuri doppî o complessi, tra cui il cobalto-cianuro potassico $CoCy_4K_2$, il Papasogli non ha in alcun caso notato accenno di colorazione rossa. Egli ha quindi ritenuto tale colorazione come specifica del nichel, e l'ha anzi utilizzata per riconoscere piccole quantità di questo elemento (fino a $^1/_2$ mgr.) in presenza di un eccesso di cobalto.

Nel 1893 T. Moore [1] riprese in esame la reazione suddetta, notando anzitutto che la colorazione rossa nella soluzione del nichelocianuro può esser prodotta anche da altri riducenti come cloruro stannoso in soluzione alcalina, amalgama di sodio, zinco ricoperto di uno strato di rame od argento. Moore, ripetendo l'esperienza di Papasogli, ha preferito l'impiego dell'amalgama di sodio, operando la riduzione in atmosfera d'idrogeno. Egli notò che la soluzione ridotta perdeva il colore rosso oltrechè per opera dell'ossigeno atmosferico, più rapidamente per opera di ossidanti quali le soluzioni di H_2O_2, $KMnO_4$, $Cr_2O_7K_2$ ecc., e con diversi reattivi dava dei precipitati totalmente differenti da quelli dell'ordinario nichelocianuro $NiCy_4K_2$. Così ad esempio:

con soluzione di nitrato d'argento (in presenza di ammoniaca o di cianuro potassico) un precipitato nero pesante di argento metallico;

con soluzione di nitrato di bismuto un precipitato nero;

con soluzione di anidride arseniosa, un precipitato bruno intenso;

con soluzione di cloruro mercurico un precipitato grigio;

con soluzione di cloruro d'oro una lenta riduzione.

Da queste reazioni si deduce facilmente che la soluzione rossa è dotata di un forte potere riducente, in accordo del resto con la maniera della sua formazione. Utilizzando il potere riducente che essa esercita sovra una soluzione ammoniacale di nitrato d'argento, ovvero determinando direttamente per via gasometrica l'ossigeno che assorbe, Moore è giunto alla conclusione che nella soluzione rossa è contenuto un composto del nichel del tipo Ni_3X_2, inferiore cioè alla forma NiX. Lo stesso Moore bollendo la soluzione rossa con cloruro di ammonio ha ottenuto un precipitato nero, fortemente magnetico, al quale ha assegnato la formola $Ni_3O.H_2O$, cioè quella di un sottossido dello stesso tipo Ni_3X_2.

Quasi contemporaneamente al Moore, il Reitzenstein [2] occupandosi dell'argomento, ha trovato che anche l'idrossilamina in soluzione alcalina pro-

(1) Chem. News., *68*, 295 [1893]; *71*, 81 [1895].

(2) Annalen *282*, 267 [1894].

duce una colorazione rossa quando venga messa a reagire con la soluzione del nichelocianuro potassico $NiCy_4K_2$ o addirittura col cianuro nicheloso $NiCy_2$ sospeso in acqua. Il Reitzenstein non ha però ottenuto dalle sue analisi risultati concordanti, ed ha concluso che le formole stabilite dal Moore avevano ancora bisogno di esser confermate.

Malgrado quest'ultima affermazione del Reitzenstein, i risultati ottenuti dal Moore, con la relativa formola Ni_3X_2, sono riportati nei più pregevoli e recenti trattati ed anche in alcune memorie di autori che hanno avuto in seguito occasione di osservare la caratteristica soluzione rossa del nichel (1).

Parte sperimentale.

Le riduzioni che noi abbiamo compiuto sopra le soluzioni di nichelocianuro-potassico $NiCy_4K_2$ venivano effettuate nel modo seguente:

La soluzione del nichelocianuro si poneva entro una buretta graduata da 50 cc. (munita inferiormente di rubinetto smerigliato) fino a raggiungere circa $^1/_3$ dell'altezza: la buretta portava superiormente un tappo a due fori, per l'uno dei quali passava un tubo adduttore che si prolungava alquanto entro di essa, e per l'altro un tubo affilato di sfogo. Si aveva così modo di mantenere entro la buretta una continua corrente d'idrogeno. La riduzione si compieva a temperatura ordinaria, aggiungendo successivamente un forte eccesso di amalgama di sodio in piccoli pezzi, ed opportunamente agitando. Dopo circa 10 minuti si sospendeva la aggiunta dell'amalgama, si lasciava subito scolare completamente il mercurio attraverso il rubinetto, e quindi immergendo la punta della buretta nel liquido reattivo destinato alle determinazioni ossidimetriche, si prelevava un determinato volume della soluzione ridotta. Ci siamo assicurati che in tali condizioni non ha luogo una formazione sensibile di amalgama di nichel nè del mercurio passa in soluzione nel liquido rosso cianurato. Questa favorevole circostanza ci ha permesso di accelerare le nostre esperienze compiendo le riduzioni sopra soluzioni di nichelocianuro a titolo esattamente determinato in nichel, titolo che veniva frequentemente controllato, anche dopo la riduzione.

Abbiamo creduto opportuno di ripetere anzitutto i dosaggi eseguiti dal Moore (loc. cit.), in base ai quali, come sopra è ricordato, egli è giunto a stabilire nella soluzione rossa la presenza di composti del tipo Ni_3X_2. I dosaggi del Moore, come si è detto, si basavano:

1°) sulla riduzione di una soluzione ammoniacale di nitrato d'argento;

2°) sulla determinazione gasometrica dell'ossigeno assorbito.

È necessario intrattenerci brevemente sopra questi due metodi.

I. *Riduzione della soluzione ammoniacale di nitrato d'argento* — Moore poneva una certa quantità del liquido rosso entro una soluzione am-

(1) Vedi ad es.: K. A. Hoffmann e Küspert (Zeitschr. Anorg. Chem., *15*, 204 [1897]); Hayek (Zeitschr. Anorg. Chem., *39*, 240 [1904]).

moniacale di nitrato d'argento; filtrava il precipitato nero così prodottosi, e lo pesava dopo lavaggi successivi con ammoniaca, iposolfito sodico ed acqua. Nel filtrato determinava il nichel, stabilendo così il rapporto Ag : Ni ossia O : Ni. Operando in tal modo egli ha trovato che un grammi-atomo di nichel (gr. 58.7) consumava le seguenti quantità di ossigeno per ritornare alla forma bivalente:

	Trovato				Calcolato per		
	I	II	III	IV	NiX	Ni_6X_5	Ni_3X_2 (Moore)
Ossigeno	9.80	9.15	9.53	8.55	8	9.33	10.66

Media = 9.26

Come vedesi, i risultati del Moore starebbero ad indicare che la riduzione del nichelocianuro si è spinta oltre la forma monovalente del nichel, giacchè per ripassare alla forma bivalente, un grammi-atomo di nichel avrebbe consumato più di 8 gr., ossia più di un grammo-equivalente di ossigeno (in media gr. 9.06). Il consumo di ossigeno trovato dal Moore per mezzo della riduzione del nitrato d'argento, è però intermedio tra quello richiesto dalla formola NiX e da quella Ni_3X_2 da lui stabilita; *è più vicino alla prima di queste formole che all'ultima*, e corrisponde approssimativamente, come abbiamo calcolato, ad una forma di ossidazione Ni_6X_5.

Il Moore non accenna affatto alle condizioni sperimentali in cui egli ha agito durante tali dosaggi, vale a dire alla concentrazione del reattivo argentico e specialmente alle quantità di ammoniaca che vedremo influenzare grandemente i risultati del dosaggio.

Noi abbiamo anzitutto osservato che una soluzione di cianuro potassico aggiunta ad una ammoniacale di nitrato d'argento, precipita in laminette bianche splendenti, un cianuro d'argento ammoniacale, solubile in acqua calda, nella soluzione di tiosolfato sodico ed in grande eccesso di ammoniaca. Tale precipitato prende origine in quantità più o meno rilevante anche quando si aggiunge la soluzione rossa del nichel al reattivo argentico ammoniacale, e viene in tal caso a mescolarsi intimamente con la massa grigio-nerastra dell'argento ridotto. Può perciò accadere che tale composto non venga completamente asportato con i diversi lavaggi, e restando in parte mescolato con l'argento, porti naturalmente ad avere un peso maggiore di quest'ultimo. Và inoltre notato che con un limitato impiego di ammoniaca noi abbiamo quasi sempre riscontrato una presenza non trascurabile di nichel nell'argento precipitato, mentre d'altra parte c'è la probabilità che un poco dell'argento precipitato in polvere finamente divisa venga sciolto dal cianuro alcalino presente.

Nei saggi da noi eseguiti abbiamo constatato che impiegando una soluzione di nitrato d'argento con debole eccesso di ammoniaca si ottengono, malgrado accurati lavaggi, delle quantità di argento ridotto, oscillanti, ma

in generale superiori a quelle trovate anche dallo stesso Moore. Le condizioni più favorevoli abbiamo trovato consistere nell'impiego di una quantità di sale di argento poco superiore a quella necessaria per la completa ossidazione della soluzione rossa ed in una quantità di ammoniaca fortemente eccedente: nel qual caso si nota pochissima o nessuna formazione delle laminette cristalline del composto ammoniacale ciano-argentico.

Riportiamo qui sotto i risultati da noi ottenuti in taluni saggi di riduzione eseguiti sopra soluzioni diluite di nichelocianuro, nei quali il precipitato d'argento venne lavato prima con acqua calda, poi ripetutamente con soluzione di tiosolfato, e di nuovo con acqua.

Per ogni saggio fu adoperato un reattivo argentico contenente 3 gr. di NO_3Ag, 30 cc. di acqua e 100 cc. di soluzione concentrata di ammoniaca; vennero impiegati cc. 10 della soluzione rossa di nichelocianuro ridotto, contenente gr. 0,008825 di nichel per cmc.:

	Trovato				Calcolato per	
	I	II	III	IV	NiX	Ni_3X_2 (Moore)
Ag	0,1585	0,1378	0,1442	0,1610	0,1623	0,2164
O corrisp.	0,01175	0,01022	0,01070	0,01193	0,01202	0,01603

e riferendoci ad un grammi-atomo di nichel (gr. 58.7) si ha:

	Trovato				Calcolato per	
	I	II	III	IV	NiX	Ni_3X_2 (Moore)
O	7.82	6.80	7.12	7.94	8	10.66

Le quantità d'argento da noi pesate, benchè poco concordanti tra loro, sono taluna vicinissima, taluna vicina a quella richiesta per la forma NiX, *senza mai superarla*. Adoperando invece un reattivo argentico con minore eccesso di ammoniaca, abbiamo ottenuto dei pesi maggiori di argento ed in un caso anche al disopra dei risultati ottenuti dallo stesso Moore (precisamente gr. 9.9 di ossigeno per 58.7 di nichel). In tali prove s'era però abbondantemente formato il composto cristallino argentico-ammoniacale e l'argento precipitato conteneva quantità non trascurabili di nichel.

Da tutto l'insieme appare evidente che deve risiedere, per le ragioni suesposte, in un impiego insufficiente di ammoniaca la causa per cui Moore ha trovato quantità di argento superiori a quelle da noi riscontrate adoperando un forte eccesso di ammoniaca.

In linea generale possiamo concludere che questo metodo fondato sulla riduzione del sale di argento, ha in sè delle cause tali di errore da non potersi utilizzare, come invece ha fatto il Moore, per un dosaggio ossidimetrico rigoroso, ma da fornire tutto al più risultati approssimativi: perde ogni valore di fronte ad altri metodi che noi abbiamo trovato offrire invece la massima sicurezza e rapidità, come mostreremo nella Nota seguente.

Chimica. — *Sul comportamento reciproco dei solfati, cromati, molibdati e wolframati alcalini a bassa e ad alta temperatura* [1]. Nota III [2] di M. Amadori, presentata dal Socio G. Ciamician.

4. K_2SO_4-K_2WO_4.

Come per i precedenti sistemi, la curva di cristallizzazione è continua: ha un leggero minimo di 10° inferiore alla temperatura di solidificazione del wolframato: l'andamento di questa curva è molto analogo a quello tra solfato e molibdato. In questa coppia, costituita dai due sali estremi della serie, la curva di cristallizzazione è quella che più si scosta dalla retta.

Tabella 4ª.

% in peso K_2SO_4	% molec. K_2SO_4	Temperature di cristallizzazione	Temperature di trasformazione
0	0	894°	575°
5	8.96	890	545
8	14.00	886	525
12	20.71	884	?
15	24.82	884	?
25	38.42	892	?
30	44.50	904	?
35	50.19	912	482
45	60.27	935	504
50	65.17	947	510
65	77.66	984	528
70	81.36	994	545
80	88.22	1015	558
90	94.40	1045	572
100	100	1066	583

[1] Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica generale della R. Università di Padova, diretto dal prof. G. Bruni.

[2] Questi Rendiconti, XXI, I, 667 (1912); XXII, I, 453 (1913).

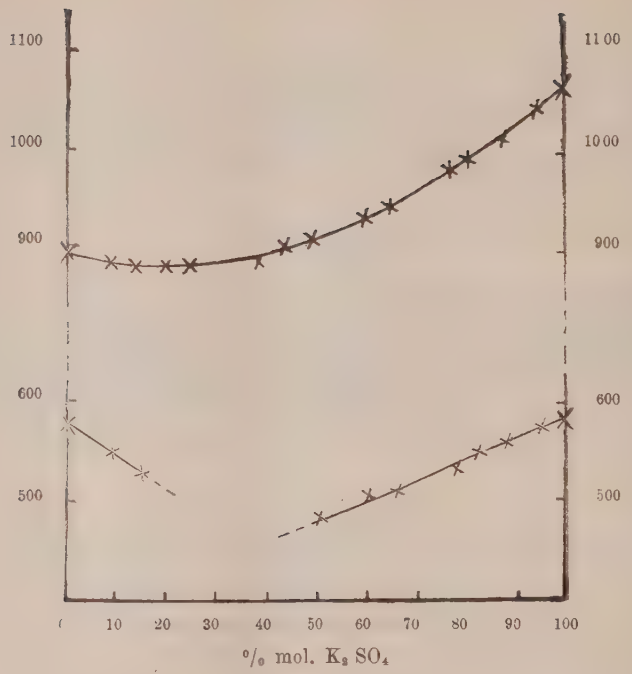


Fig. 4.

Anche la trasformazione del wolframato si lascia scorgere male nelle miscele; in quelle con più del 15 % mol. di solfato non è più visibile. La temperatura di trasformazione del solfato varia nei cristalli misti secondo una curva che dalla temperatura di trasformazione del solfato scende a 482° per la miscela a 50 % mol. solfato; più oltre la trasformazione non è visibile.

Anche per i corrispondenti sali sodici Boeke trovò la completa miscibilità alla cristallizzazione: anche per questi sali non gli fu possibile seguire le trasformazioni in una parte dei cristalli misti e stabilire con precisione le relazioni tra le forme inferiori.

5. K_2CrO_4-K_2WO_4.

La curva di cristallizzazione è continua ed è intermedia alle temperature di solidificazione dei sali puri: da 0 a 20 % mol. di cromato le miscele cristallizzano alla stessa temperatura di solidificazione del wolframato, e la curva di cristallizzazione in questo tratto è parallela alle ascisse: l'andamento di queste curve si avvicina molto a quello tra cromato e molibdato.

Tabella 5ª.

% in peso K_2CrO_4	% molec. K_2CrO_4	Temperature di cristallizzazione	Temperature di trasformazione
0	0	894°	595°
6	9.66	894	530
10	15.70	894	?
12	18.62	894	?
20	29.55	899	?
25	35.88	902	?
30	41.83	906	494
35	47.47	910	516
50	62.66	922	555
60	71.57	938	585
75	83.43	960	622
85	90.50	966	640
100	100	978	666

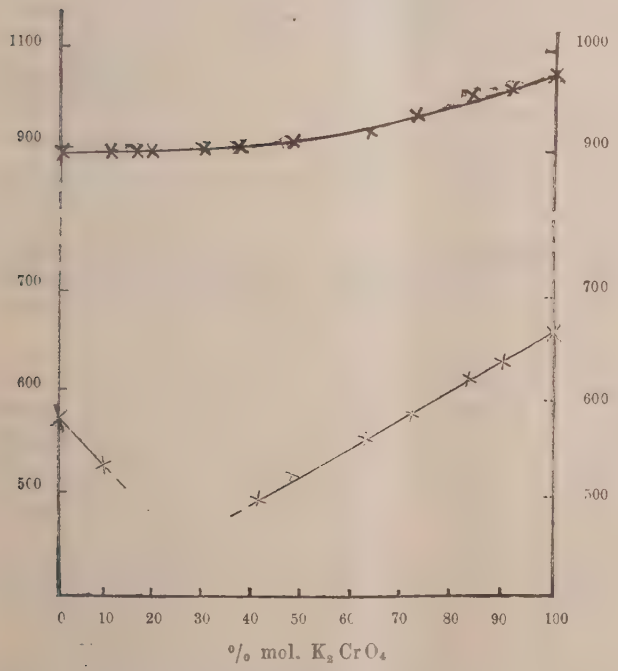


Fig. 5.

Anche per questa coppia nelle miscele da 15 a 40 % mol. solfato non fu possibile osservare la trasformazione dei cristalli misti e seguire le due curve che scendono dalla temperatura di trasformazione dei singoli sali.

6. K_2MoO_4-K_2WO_4.

Come tra il solfato e il cromato, così pure tra il molibdato e il wolframato la curva di cristallizzazione è continua e si mantiene intermedia alle temperature di solidificazione dei singoli sali, costituendo quasi una retta.

Tabella 6ª.

% in peso K_2WO_4	% molec. K_2WO_4	Temperature di cristallizzazione	Temperature di trasformazione
0	0	926°	475°
10	7.50	924	475
20	15.44	920	475
30	23.84	920	?
40	32.75	916	?
50	42.22	912	?
60	52.27	906	?
70	63.02	902	?
80	74.50	899	540
90	86.80	896	560
100	100	894	575

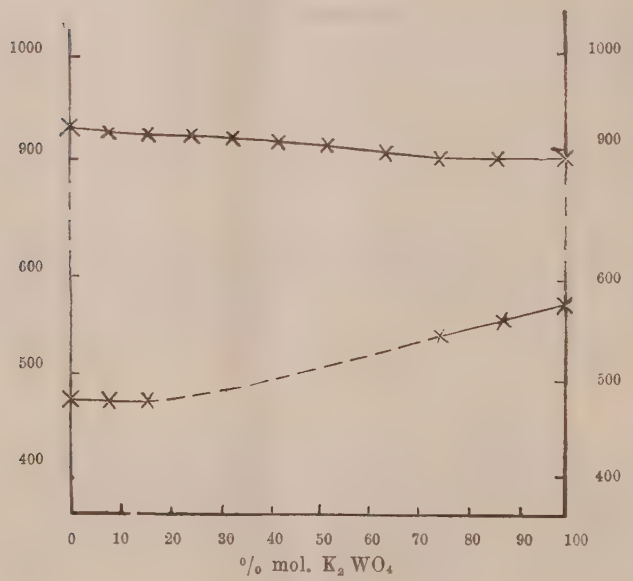


Fig. 6.

Ho fatto più volte notare che la trasformazione del molibdato e del wolframato potassico avviene con assai debole sviluppo di calore sia nei sali puri, sia nelle miscele con i solfati e con i cromati, e le temperature date più che un valore assoluto hanno un valore di approssimazione. Anche nelle miscele molibdato-wolframato la trasformazione si lasciò notare solo per poche concentrazioni: dalla parte del molibdato mantenendosi pressochè alla stessa temperatura del sale puro, abbassandosi sensibilmente dalla parte wolframato.

Boeke per i corrispondenti sali sodici trovò pure la completa miscibilità alla cristallizzazione e potè inoltre seguire nei cristalli misti le trasformazioni osservate per i singoli sali; egli ottenne così due curve complete di trasformazione che uniscono le temperature di trasformazione delle modificazioni corrispondenti del molibdato e del wolframato.

Il complesso dei fenomeni osservati dà come più probabile che anche per i molibdati e wolframati potassici una curva di trasformazione continua congiunga le temperature di trasformazione dei sali puri e secondo questa curva avvenga la trasformazione dei cristalli misti.

Conclusioni.

Le ricerche esposte in questa e nelle precedenti Note non hanno potuto condurre a quelle complete conclusioni, sul reciproco comportamento e sull'isomorfismo di questi sali che si potevano sperare dalle ricerche di solubilità e dalle ricerche termiche.

La instabilità del wolframato nelle soluzioni acquose e la differenza troppo forte di solubilità tra il molibdato da un lato e il solfato e cromato dall'altro hanno limitato le ricerche di solubilità e hanno reso in parte incompleti i risultati ottenuti.

D'altra parte il debole sviluppo di calore che accompagna la trasformazione del molibdato e del wolframato non ha permesso, in quasi tutti i sistemi studiati termicamente, di seguire l'andamento del sistema in questa sua parte.

Tutti i sei sistemi poterono venir studiati in modo completo solo alla solidificazione: in tutti fu trovata la completa miscibilità tra le forme α.

Tra solfato e cromato la miscibilità completa esiste tra le forme α e tra le forme β, anche a bassa temperatura. Anche tra molibdato e wolframato appare verosimile che alla temperatura di trasformazione sia completa miscibilità pure tra le forme β. Tra solfato e cromato da un lato, molibdato e wolframato dall'altro, pur risultando indubbiamente una larga miscibilità anche tra le forme β, non si può con precisione dire fin dove essa giunga e se essa sia completa.

Le esperienze compiute sono in accordo con quanto si poteva prevedere dalle proprietà del gruppo K_2SO_4, K_2CrO_4, K_2MoO_4, K_2WO_4, e mostrano

la maggiore affinità fisica e chimica che esiste tra solfati e cromati da un lato, molibdati e wolframati dall'altro.

III. — Analisi termica delle coppie di bicromato, bimolibdato, biwolframato di potassio.

A completare queste ricerche ho eseguito alcune esperienze sui bicromati, bimolibdati e biwolframati, studiando termicamente le tre coppie di sali potassici che ne risultano. Il corrispondente derivato solforico, $K_2S_2O_7$, non si prestava bene per simili ricerche, perchè subisce una scomposizione per

Il bicromato potassico è un sale assai noto, che fonde indecomposto: il suo punto di solidificazione fu da me trovato a 398°; secondo Žemczużny (1) esso sarebbe a 395°, secondo Groschuff (2) a 396°.

Al contrario non era nota la formazione del bimolibdato e del biwolframato di potassio per solidificazione di masse fuse: in una ricerca sulla « Analisi termica dei polimolibdati e dei poliwolframati di potassico (3) » ho provato la formazione di detti composti. Il bimolibdato potassico solidifica a 484°; il biwolframato potassico a 555°.

Come è noto, il bicromato potassico subisce una trasformazione a 240° (4): questa trasformazione però non è accompagnata da un sensibile sviluppo di calore; anche il bimolibdato e il biwolframato potassico non mostrano termicamente alcuna trasformazione.

1. $K_2Cr_2O_7$-$K_2Mo_2O_7$.

% in peso $K_2Mo_2O_7$	% molecolare $K_2MO_2O_7$	Temperature di cristallizzazione
0	0	398°
7.81	10	398
16.02	20	408
24.63	30	418
33.70	40	425
43.26	50	433
53.36	60	440
64.02	70	450
75.31	80	458
87.28	90	472
100	100	484

(1) Zeit. f. anorg. Chemie, *57*, 271 (1908).
(2) Zeit. f. anorg. Chemie, *58*, 109 (1908).
(3) Atti R. Istituto Veneto, LXXII, II, (1912-13).
(4) Vedi anche Tammann, *Kristallisieren und Schmelzen*, 1903, pag. 39.

2. $K_2Mo_2O_7$-$K_2W_2O_7$.

% in peso $K_2W_2O_7$	% molecolare $K_2W_2O_7$	Temperature di cristallizzazione
0	0	484°
10	7.14	490
15	10.88	492
30	22.87	502
50	40.90	510
70	61.75	524
85	79.68	537
90	86.16	542
100	100	555

3. $K_2Cr_2O_7$-$K_2W_2O_7$.

% in peso $K_2W_2O_7$	% molecolare $K_2W_2O_7$	Temperature di cristallizzazione
0	0	398°
10	5.54	392
20	11.65	388
25	14.95	384
30	18.44	384
35	22.12	386
40	26.02	392
50	34.54	412
60	44.22	434
70	55.18	454
80	67.85	492
90	82.60	512
100	100	555

La cristallizzazione di tutte le miscele delle tre coppie di sali avviene con un solo rallentamento di temperatura, e la solidificazione si compie in

un molto breve intervallo di temperatura. Le curve di cristallizzazione (fig. 7) sono continue, e il loro andamento è molto simile a quello dei corrispondenti sali neutri.

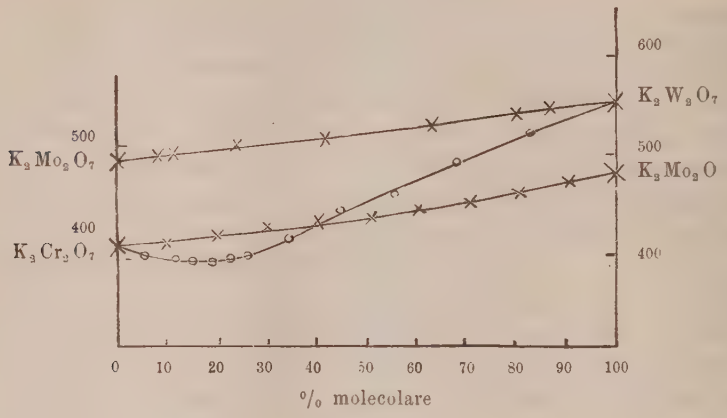


Fig. 7.

Anche tra i bicromati, bimolibdati, biwolframati, la miscibilità quindi è completa alla cristallizzazione dalle loro masse fuse.

Chimica. — *Isonitrammine terpeniche* (1). Nota di Guido Cusmano, presentata dal Socio E. Paternò.

In alcuni casi ho osservato che il radicale isonitramminico viene sostituito dall'ossidrile più facilmente degli alogeni. Infatti, facendo agire gli idrati metallici sui bis-nitroso-cloruri $[>C\,Cl—CH\,NO]_2$ non si è mai passati agli alcooli $>C(OH).C:N.OH$, sibbene alle ossime non sature $=C.C:N.OH$. Invece, trasformando i bis-nitrosocloruri in isonitramminossime sono potuto arrivare agli alcooli suddetti. In tal modo dall'isonitramminossima dell'α-pinene (I) ho ottenuto (2) con alcali diluiti e freddi l'ossima (II) di un chetone del pinene idrato.

Rammento la preparazione di tale prodotto d'ossidazione del pinene, sino allora ricercato invano, perchè suppongo che esso debba essere nato in altre reazioni, ad esempio nell'azione dell'acido nitroso sulla nitrolammina (III). Se, invece, fu solamente trovato (3) ossidiidrocarvone (IV) ciò

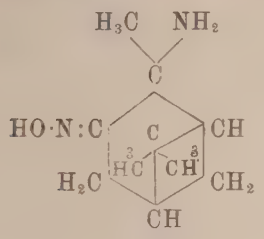
(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica generale del R. Istituto di Studî superiori in Firenze.

(2) R. Acc. Lincei, vol. XIX, serie 5ª, pag. 747 (1910).

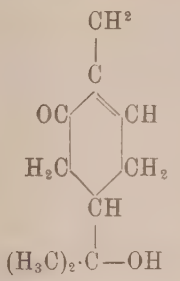
(3) Leach, Journal ch. Soc. *91*, 1 (1907).

può essere attribuito al fatto che il chetone del pinene idrato si trasforma tosto nell'isomero, come ho verificato, nelle condizioni della reazione ricordata.

III)

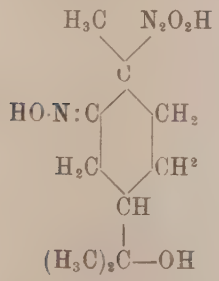


IV)

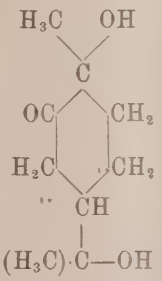


Insieme con A. Linari (1) dall'isonitramminossima dell'α-terpineolo (V), riscaldando a 100° con acqua, accanto a una chetoterpina (VI), si è avuto, per la prima volta, un chetone del cineolo (VII):

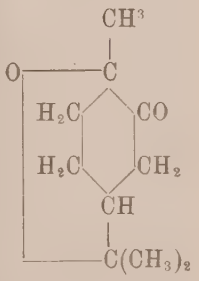
V)



VI)



VII)



Reazioni che decorrono così pianamente mi sono sembrate di qualche utilità per la chimica dei terpeni, sui quali, molte volte, i mezzi più blandi agiscono alterando la struttura delle molecole in un modo inaspettato. Per cui, proponendomi di determinare in quali casi il gruppo isonitramminico manifesti la notevole mobilità osservata nelle iso nitrammine suddette, ho studiato ancora due di queste ultime sostanze. Mi limito qui a confrontare il loro comportamento con quello delle altre precedentemente descritte, nella fiducia di potere, proseguendo le ricerche, dedurre qualche regola.

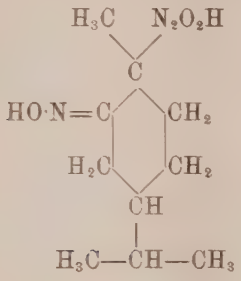
Nelle isonitramminossime del pinene e del terpineolo (formole I e V) il gruppo isonitramminico, unito a un atomo di carbonio terziario ciclico, può essere sostituito dall'ossidrile, già per per riscaldamento con acqua, o per azione degli idrati alcalini diluiti e freddi. A caldo, invece, questi ultimi reagenti lo sottraggono come acido iponitroso e nasce un doppio legame.

Assai più stabile è una nuova isonitrammina, di struttura analoga a quella del terpineolo. Essa (VI), non solamente non si decompone per ri-

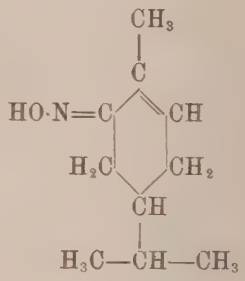
(1) Gazz. ch. it., XLII, I, pag. 1 (1912).

scaldamento con acqua, ma cristallizza in gran parte inalterata dalle soluzioni acide bollenti. Gli alcali, però, agiscono su quest'isonitrammina, come sulle altre. A caldo la trasformano nell'ossima attiva (VII) del carvotanacetone, descritta per la prima volta da Harries [1]; a freddo la mutano nell'ossima di un ossi-carvomentone, non ancor noto:

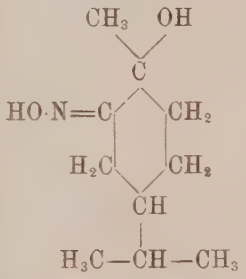
VI)



VII)

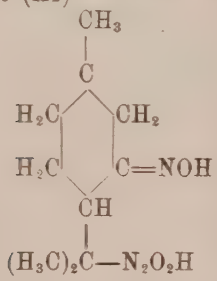


VIII)

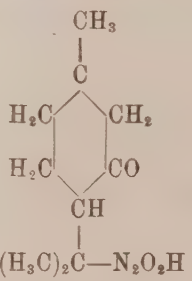


Ecco, ora, il comportamento di due isonitrammine, in cui il gruppo isonitramminico è unito ad un atomo di carbonio terziario estraciclico. L'una (IX), derivata dal mentone, non elimina in nessuna condizione il radicale suddetto. Si può riscaldare lungamente a 150° e riaverla inalterata; gli alcali rimangono senza azione: gli acidi diluiti staccano solamente il gruppo ossimico. Sembrerebbe, quindi, che la posizione del gruppo isonitramminico influisca sopra la mobilità del medesimo. Senonchè [2], l'isonitrammina (X), che si ottiene per idrolisi dalla precedente, è di gran lunga meno stabile: disciolta nella quantità molecolare di potassa, già a 20° si trasforma in pulegone (XI)

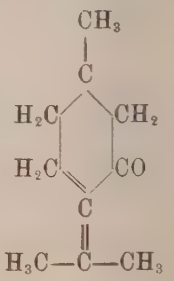
IX)



X)



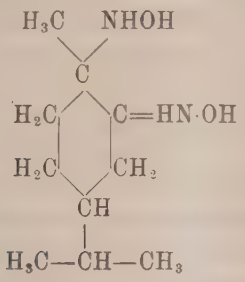
XI)



[1] Berichte, *34*, 1924 (1901).

[2] Cusmano, Gazz. ch. it., XXXIX, II, 453 (1909).

Idrossilamminossima α-β del carvomentone.



Si è preparato il carvomentone per mezzo dell'agevole processo descritto da Vavon (1), facendo assorbire una molecola di idrogeno al d-limonene, in presenza di nero di platino, e si è preparato il relativo bis-nitrosocloruro, del quale si è poi impiegata la porzione fondente a 96°.

Allo scopo di sostituire il radicale idrossilamminico al cloro in tale composto, si sospende questo nella soluzione metilica nella quantità equimolecolare di idrossilammina e si riscalda per qualche istante a b. m. La reazione è compiuta quando il bisnitrosocloruro si è disciolto. Si fa raffreddare e si aggiunge soluzione di carbonato sodico: si forma un precipitato voluminoso bianco, che, spremuto alla tromba, si purifica per mezzo di ripetute cristallizzazioni dall'etere. Si presenta, allora, in ciuffi di lunghi aghi bianchi fondenti a 118°. L'analisi corrisponde alla formola del composto ricercato: gr. 0,1304 dettero cc. 15,0 di azoto a 10° e 761 mm.; d'onde, trovato % N 13,89, calcolato per $C_{10}H_{20}O_2N_2$, 14,02.

Dalle acque madri si possono ricavare, in piccolissima quantità, l'ossima attiva del carvotanacetone, quella dell'ossi-tetraidrocarvone, che descriverò più sotto, infine due altre ossime, in bei cristalli bianchi, con i punti di fusione 120° e 160°.

L'idrossilamminossima è molto solubile negli ordinarî solventi organici, negli alcali diluiti e negli acidi minerali, piuttosto concentrati. Al pari dei composti analoghi riduce a freddo il nitrato d'argento ammoniacale e il liquido di Fehling. Trattata con sali ferrici si ossida e forma una polvere gialla amorfa, assai solubile in etere e contenente ferro. Tale polvere dà la reazione di Liebermann per i composti nitrosilici e, inoltre, sbattuta in soluzione eterea, con acido cloridrico concentrato cede a questo il ferro e si cambia in una sostanza di un bellissimo colore azzurro.

L'idrossilamminossima si condensa, in soluzione alcoolica a caldo, con le aldeidi.

(1) Compt. R., *152*, 1675 (1911).

Il *derivato benzilidenico* cristallizza dall'alcool in prismi incolori, duri che fondono a 141°. Gr. 0,1657 diedero cc. 14,0 di azoto a 13° e 752 mm.; d'onde trovato % N 10,11, calcolato per $C_{17}H_{23}N_2O_2$, 9,78.

Il *derivato p-nitro-benzilidenico* forma una sostanza gialla, polverulenta.

Isonitramminossima α-β del carvomentone.

Si prepara facendo gocciolare lentamente una soluzione di nitrito di sodio, in una soluzione, raffreddata con ghiaccio, del cloridrato dell'idrossilamminossima descritta innanzi. Precipitano fogliette incolore, o leggermente azzurrognole, le quali asciugate all'aria fondono fra 60° e 62°. Il composto, cristallizzato dall'alcool acquoso si presenta in belle tavolette quadrangolari, lucenti e allora fonde a 64°. All'analisi: 1) gr. 0,2439 dettero CO_2 gr. 0,4374; H_2O gr. 0,1871. 2) gr. 0,0655 dettero N cc. 9,0 a 11° e 760 mm.

	Trovato	Calcolato per $C_{10}H_{19}O_3N_3 + H_2O$
C	48,91	48,56
H	8,59	8,5
N	16,49	17,01

Come si vede, l'isonitrammina cristallizza insieme con acqua: ma per renderla anidra basta tenerla qualche tempo in essiccatore. Allora, però, diviene oleosa, e riprende l'abito cristallino solo quando si mette in contatto con acqua.

È solubile scarsamente in acqua: abbastanza in alcool e in etere. Colora in azzurro le soluzioni solforiche di fenolo e di difenilammina.

Se ne sono preparati varî sali. Quelli di sodio e di potassio, che si ottengono sciogliendo l'isonitrammina nei carbonati dei detti metalli, sono facilmente idrolizzati dall'acqua. Il sale ammonico forma minuti cristalli ed è assai solubile in acqua. Il sale d'argento, ottenuto per doppia decomposizione dal precedente, è una sostanza bianca amorfa, pochissimo solubile nell'acqua e riscaldato a secco esplode.

Decomposizione dell'isonitramminossima del carvomentone.

Se si riscalda sino all'ebollizione una soluzione acquosa del sale potassico dell'isonitramminossima suddetta si sviluppa protossido d'azoto e si forma quantitativamente l'ossima attiva del carvotanacetone (formola VII), che viene trasportata dal vapor d'acqua. Tale ossima, in grandi cristalli che fondono a 76°, fu identificata con un campione preparato dal carvotanacetone.

Nelle condizioni descritte, dunque, gli alcali sottraggono acido iponitroso e nasce un doppio legame. Per sostituire al gruppo isonitramminico

l'ossidrile non ci si può valere degli acidi, come per le isonitrammine del pinene e del terpineolo. Il composto qui descritto, dopo ebollizione con acido acetico, o anche con acido cloridrico allungato, rimane in gran parte inalterato. Si forma solamente qualche goccia di un olio fragrante, che si riconosce come carvotanacetone, per mezzo del semicarbazone. Gli acidi, quindi, agiscono debolmente sul gruppo isonitramminico e sull'ossimico: il primo, come in altri casi, viene probabilmente sostituito dall'ossidrile, ma l'ossi-carvomentone, che si forma, nella sua qualità di alcool terziario, si disidrata a causa degli acidi medesimi e si cambia in carvotanacetone.

Si può, tuttavia, giungere a una sostituzione stabile con l'ossidrile nel modo che segue:

Ossi-carvomentone.

Si discioglie l'isonitramminossima nella quantità equimolecolare di carbonato di potassio e si fa disseccare lentamente la soluzione sopra l'acido solforico. Si sviluppa protossido d'azoto e si forma il sale dell'ossima dell'ossicarvomentone. Decomponendolo con acido carbonico, si separa un olio il quale, a poco a poco, in parte cristallizza. Si lavano i cristalli con etere di petrolio e si sciolgono in questo solvente all'ebollizione. Con il raffreddamento, si depositano fogliette romboidali madreperlacee, con il punto di fusione a 102°. Analisi: gr. 0,0859 dettero CO_2 gr. 0,2037. H_2O gr. 0,0819.

	Trovato	Calcolato per $C_{10}H_{18}O(NOH)$
C	64,67	64,78
H	10,68	10,37

Il composto si palesa come un'ossima perchè riduce il liquido di Fehling, dopo idrolisi; è poco solubile negli acidi diluiti, più facilmente negli alcali. Si scioglie in etere, alcool, benzolo.

Se si tenta di passare dall'ossima al chetone relativo, cioè all'ossi-carvomentone, impiegando come idrolizzanti acido solforico, o anche acido ossalico, diluiti, si perviene, invece, al carvotanacetone. Ho, però, trovato che l'acido nitroso si presta allo scopo, poichè esso, senza agire sul gruppo alcoolico, trasforma l'ossima in un composto pernitrosilico, da cui si potrà, con reagenti alcalini, passare facilmente all'ossicarvomentone.

Il *composto pernitrosilico* si prepara in modo agevole, sciogliendo l'ossima in un eccesso di nitrito etilico, e poi lasciando che questo evapori. Si ottiene un olio il quale riscaldato in soluzione acquosa-alcoolica con idrossilammina, fornisce l'ossima originaria; e, con semicarbazide, dà un *semicarbazone dell'ossicarvomentone* in aghi bianchi, duri (dall'alcool), che fondono a 172°.

Sale d'idrossilammonio dell'8-isonitramminomentone.

Quando si mescolano, raffreddando con ghiaccio e sale, due soluzioni concentrate in alcool metilico dell'isonitrammina (formola X) e d'idrossilammina, precipita tosto una sostanza in lunghi aghi bianchi. Essiccata all'aria, fonde con decomposizione a 68°. L'analisi e il comportamento corrispondono a quelli di un sale $C_{10}H_{18}O_3N_2 . H_2N.OH$. Difatti, gr. 0,2654 dettero cc. 35,5 di azoto a 10° e 764 mm., cioè il 16,57 %, mentre si calcola 17.03. D'altra parte, il composto cede facilmente a freddo idrossilammina agli acidi e agli alcali diluiti. Nel primo caso si può raccogliere l'isonitrammina primitiva; nel secondo no, chè essa tosto si trasforma in pulegone. Detto sale si conserva lungamente inalterato allo stato solido; invece si trasforma in breve tempo nell'

Isonitramminossima del mentone

se disciolto in alcool o in etere, nei quali è assai solubile a temperatura ordinaria. Facendo evaporare il solvente si trova un olio il quale, però, a poco, a poco si rapprende in grossi cristalli prismatici che fondono a 77°. Il nuovo composto all'analisi dette per gr. 0,1303, cc. 20,0 di N a 11°,7 e 764,7 mm., cioè il 18,51 %, mentre per $C_{10}H_{19}O_3N_3$ si calcola N % 18.37. È un poco solubile a caldo nell'acqua; abbastanza solubile in alcool, etere, benzolo, acido acetico, dai quali tutti cristallizza bene. Colora in azzurro le soluzioni solforiche di difenilammina e di fenolo. Lasciato qualche tempo in contatto con gli acidi, a freddo, conserva intatto il gruppo isonitramminico, ma elimina l'ossimico e si ripristina l'8-isonitramminomentone. A differenza di quest'ultimo, è assai stabile al calore; infatti si mantiene lungamente inalterato a 150°.

Sale potassico. — Si ottiene sciogliendo l'isonitramminossima nel carbonato di potassio. Cristallizza dall'alcool acquoso in grandi tavole incolore. Riscaldato sulla lamina di platino, oltre i 350° esplode, dando vapori nitrosi. Le analisi corrispondono alla formola $C_{10}H_{18}N_3O_3K + 2H_2O$: difatti si è trovato K % 13,0, N % 14,22; calcolato K 12,89, N % 13,87.

Sale sodico. — Cristallizza in aghi bianchi dall'acqua e alcool. Fonde a 66°; ma seguitando a riscaldare il liquido risolidifica, perdendo acqua, e a 220° fonde di nuovo con decomposizione.

Una analisi dette per esso il 13,42 % di azoto; per $C_{10}H_{18}N_3O_3Na + 4H_2O$ si calcola 13.01. Detto sale si conserva inalterato all'aria; ma in essiccatore perde acqua e si trasforma nel composto che fonde a 220°. Allora il contenuto in azoto sale al 16,31 %; calcolato per $C_{10}H_{14}N_3O_3Na$, 16.7.

Sale ammonico. — Si ottiene facendo gorgogliare ammoniaca nella soluzione eterea dell'isonitramminossima; cristallizza in prismi incolori e riscaldato a secco, verso 100° si dissocia nei due componenti.

Ringrazio il laureando sig. L. Reggianini dell'aiuto prestatomi in queste ricerche.

Chimica. — *Idrogenazione dell'acido santoninico. Una biidrosantonina.* Nota II di Guido Cusmano, presentata dal Socio A. Angeli.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

Chimica. — *Influenza degli alogeni sulla fototropia negli idrazoni* (1). Nota II di F. Graziani, presentata dal Corrispondente L. Balbiano.

In una Nota precedente (2), in cui ebbi ad occuparmi di questo argomento, rendevo conto dei risultati ottenuti colla p-bromofenilidrazina, la quale, corrispondentemente alla p-tolilidrazina, aveva tendenza a dare idrazoni fototropi. Dicevo allora come questa ricerca mi fosse stata suggerita dal fatto che A. Senier e F. G. Shepheard (3), cercando la fototropia in alcune basi di Schiff, avevano trovato che la saliciliden-m-cloroanilina e la saliciliden-p-cloroanilina non sono fototrope, mentre lo è la saliciliden-o-cloroanilina. Ora questo disaccordo colla regola trovata da M. Padoa e F. Graziani (4) per gli idrazoni, riguardo alla relazione esistente fra la struttura delle idrazine e la possibilità o no di dare idrazoni fototropi, non si sapeva, *a priori*, se attribuirlo alla presenza dell'alogeno o piuttosto all'assenza dell'aggruppamento -NH-.

Ho continuato la ricerca in questo senso, prendendo in esame idrazoni derivati dalle 3 clorofenilidrazine isomere. Ora l'esperienza ha dimostrato che nessuno degli o-clorofenilidrazoni preparati presenta il fenomeno della fototropia: mentre tutti e 7 i m-clorofenilidrazoni esaminati, dal più al meno, sono fototropi: e degli 8 p-clorofenilidrazoni ottenuti, 4 presentano la fototropia.

Se ne può quindi certamente dedurre che la presenza di alogeni come sostituenti nella fenilidrazina, non influisce affatto in senso contrario alla regola di M. Padoa e F. Graziani: anzi questa viene ancora una volta confermata.

La causa del disaccordo che le basi di Schiff presentano colla suaccennata regola, non devesi quindi ricercare in un'influenza dell'alogeno, ma

(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica organica del R. Politecnico di Torino.
(2) Questi Rendiconti, 1910, II, 190.
(3) Transactions of the Chem. Society, 1909, vol. 95, pag. 1943.
(4) Questi Rendiconti, 1909, II, pagg. 269 e 559; 1910, I, 489.

piuttosto nel fatto che tali composti non contengono quell'aggruppamento -NH-, la cui presenza ha forse un'influenza capitale sul fenomeno della fototropia negli idrazoni.

Parte sperimentale.

Innanzi tutto ho preparato le saliciliden-cloroaniline descritte da A. Senier e F. G. Shepheard (l. c.): esse, in tutte le loro proprietà, corrispondono perfettamente ai composti ottenuti da tali autori.

o-clorofenilidrazoni.

L'o-clorofenilidrazina $Cl\,C_6H_4\,.\,NH\,.\,NH_2$, preparata col metodo descritto da Willgerodt [1], cristallizza dall'etere in lunghi aghi piatti, quasi incolori: fonde a 46°-47° [2].

Il cloridrato cristallizza in lunghi aghi bianchi, che fondono a 194° con lieve decomposizione.

Gli *orto*- clorofenilidrazoni, come pure i *meta*- ed i *para*-, si ottengono tutti versando nella soluzione acquosa dei cloridrati delle idrazine le aldeidi (se queste sono solide, si adoperano in soluzione alcoolica concentrata), e aggiungendo, se occorre, un po' di acetato sodico: agitando, precipitano gli idrazoni. Si purificano tutti cristallizzandoli dall'alcool a 95°.

La maggior parte degli idrazoni che ho preparato, non erano finora noti.

1. *o-clorofenilidrazone della benzaldeide.*

$$Cl\,C_6H_4\,.\,NH\,.\,N = CH\,.\,C_6H_5\,.$$

Cristallizza in minutissimi aghi bianchi. P. F. 73°. *Non è fototropo.*

	Calcolato	Trovato
N %	12,15	12,07

2. *o-clorofenilidrazone dell'anisaldeide.*

$$Cl\,C_6H_4\,.\,NH\,.\,N = CH\,.\,C_6H_4\,.\,OCH_3\,.$$

Si ottiene in polvere cristallina bianca, leggerissima. P. F. 67°. *Non fototropo.*

	Calcolato	Trovato
N %	10,75	10,78

[1] Ber. d. d. chem. Gesell., *24*, 1660 (1891).
[2] G. Ponzio, Gazz. Chim. Ital., *29*, I, 281 (1899).

3. *o-clorofenilidrazone del cuminolo.*

$Cl\,C_6H_4\,.\,NH\,.\,N = CH\,.\,C_6H_4\,.\,CH(CH_3)_2\,.$

Aghetti leggermente giallognoli. Fonde a 67°. *Non è fototropo.*

	Calcolato	Trovato
N %	10,28	10,42

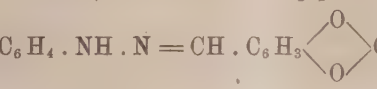
4. *o-clorofenilidrazone dell'aldeide cinnamica.*

$Cl\,C_6H_4\,.\,NH\,.\,N = CH\,.\,CH = CH\,.\,C_6H_5\,.$

Cristallizza in begli aghetti piatti, colore giallo-solfo, che fondono a 99°. *Non è fototropo.*

	Calcolato	Trovato
N %	10,92	11,04

5. *o-clorofenilidrazone del piperonal.*



Aghetti piatti, giallognoli. P. F. 96°. *Non fototropo.*

	Calcolato	Trovato
N %	10,21	10,34

6. *o-clorofenilidrazone dell'aldeide salicilica.*

$Cl\,C_6H_4\,.\,NH\,.\,N = CH\,.\,C_6H_4\,.\,OH\,.$

Già preparato da Auwers (1). Fogliette gialle. P. F. 123°. *Non fototropo.*

	Calcolato	Trovato
N %	11,36	11,41

m-clorofenilidrazoni.

La m-clorofenilidrazina libera è oleosa. Il cloridrato, già preparato da Willgerodt e Mühe (2) che ne dànno il P. F. 235°-236°, l'ho ottenuto in begli aghi bianchi, che a 225° incominciano a imbrunire, e a 229° fondono con forte decomposizione.

(1) Liebig's Annalen, *365*, 323.

(2) Journ. f. prakt. Chem. [2] *44*, 451.

1. *m-clorofenilidrazone della benzaldeide.*

$$Cl\,C_6H_4\,.\,NH\,.\,N=CH\,.\,C_6H_5\,.$$

Già preparato da Hewitt (1). Cristallizza in aghi bianchi. Al sole, in 4-5 minuti, assume una leggera colorazione rosa, appena percettibile, sì che non è possibile determinare un punto di scoloramento al calore. Fonde a 133°.

	Calcolato	Trovato
N %	12,15	12,14

2. *m-clorofenilidrazone dell'anisaldeide.*

$$Cl\,C_6H_4\,.\,NH\,.\,N=CH\,.\,C_6H_4\,.\,OCH_3\,.$$

Begli aghi piatti, bianchi. P. F. 135°. Al sole in 2-3 minuti assume colorazione rossa: per riscaldamento di questa modificazione a 100-105°, il colore ritorna al primitivo. Al buio retrocede in un giorno.

	Calcolato	Trovato
N %	10,75	10,82

3. *m-clorofenilidrazone del cuminolo.*

$$Cl\,C_6H_4\,.\,NH\,.\,N=CH\,.\,C_6H_4\,.\,CH(CH_3)_2\,.$$

Aghi piatti, bianchi. *È assai fototropo*: in 2-3 minuti, al sole, assume un'intensa colorazione rossa, che al buio retrocede in un paio di giorni. Per riscaldamento si scolora a 95°-100°. Fonde nettamente a 131°.

	Calcolato	Trovato
N %	10,28	10,31

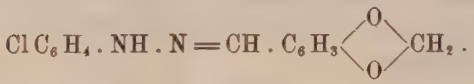
4. *m-clorofenilidrazone dell'aldeide cinnamica.*

$$Cl\,C_6H_4\,.\,NH\,.\,N=CH\,.\,CH=CH\,.\,C_6H_5\,.$$

Si ottiene in polvere cristallina gialla. In 2-3 minuti, al sole, passa al colore cioccolato: questa colorazione retrocede per riscaldamento a 80°-85°; al buio in 3 giorni. Fonde a 120°.

	Calcolato	Trovato
N %	10,92	11,08

5. *m-clorofenilidrazone del piperonal.*



Minutissimi aghi bianchi. *È fortemente fototropo*: in meno di un minuto, al sole, il colore passa al rosso intensissimo: riscaldato intorno ai 70°

(1) Journ. of the chem. Soc. of London, *63*, 871.

si scolora: la colorazione retrocede al buio in un giorno. Fonde a 95°.

	Calcolato	Trovato
N %	10.21	10.26

6. *m-clorofenilidrazone dell'aldeide salicilica.*

$Cl\,C_6H_4\,.\,NH\,.\,N = CH\,.\,C_6H_4\,.\,OH$.

Già preparato da Auwers (1) che ne dà il P. F. 163°-164°. Cristallizza in aghetti giallognoli. Al sole presenta un lievissimo aumento nella colorazione: non se ne può fare il punto di scoloramento. P. F. 165°.

	Calcolato	Trovato
N %	11,36	11,42

7. *m-clorofenilidrazone dell'aldeide p-toluica.*

$Cl\,C_6H_4\,.\,NH\,.\,N = CH\,.\,C_6H_4\,.\,CH_3$.

Polvere cristallina bianca. Al sole in 4-5 minuti assume colorazione rosa, che retrocede per riscaldamento a 80°-85°, o mantenuto al buio 2 o 3 giorni. Fonde a 112°.

	Calcolato	Trovato
N %	11,46	11,41

p-clorofenilidrazoni.

La p-clorofenilidrazina, già descritta da diversi autori, l'ho ottenuta cristallizzata dall'etere in lunghi aghi bianchi sottilissimi, che fondono a 90° (2).

Il cloridrato, che cristallizza dall'alcool pure in finissimi aghi bianchi, fonde a 225°-230°, con forte decomposizione.

1. *p-clorofenilidrazone della benzaldeide.*

$Cl\,C_6H_4\,.\,NH\,.\,N = CH\,.\,C_6H_5$.

Preparato da Hewitt (3), col P. F. 127°.

Minutissimi aghi bianchi. P. F. 132°. Al sole in 3-4 minuti la colorazione passa al rosa, e retrocede al buio in un giorno, e prontamente se riscaldato a 65°-70°.

	Calcolato	Trovato
N %	12,15	12,25

(1) Liebig's Annalen, *365*, 324.

(2) Elsinghorst, Liebig's Annalen, *248*, 94, lo descrive oleoso; Willgerodt u. Böhm, Journ. f. prak. Chem. [2], *43*, 482, danno il P. F. 83°; Hewitt, Journ. of the chem. Soc., *63*, 672, dà il P. F. 90°; Bamberger, Ber. d. d. chem. Gesell., *30*, 218, dà il P. F. 88°; Voswinkel, Ber. d. d. chem. Gesell., *34*, 2351, dà il P. F. 88°.

(3) Journ. of the chem. Soc. of London, *63*, 873.

2. *p-clorofenilidrazone dell'anisaldeide.*

$Cl\,C_6H_4\,.\,NH\,.\,N=CH\,.\,C_6H_4\,.\,OCH_3$.

Fogliette finissime, bianche. P. F. 150°. *Non è fototropo.*

	Calcolato	Trovato
N %	10,75	10,79

3. *p-clorofenilidrazone del cuminolo.*

$Cl\,C_6H_4\,.\,NH\,.\,N=CH\,.\,C_6H_4\,.\,CH(CH_3)_2$.

Lunghi aghi piatti, leggermente giallognoli. *È assai fototropo*: in appena un minuto al sole assume un bel colore rosso, che retrocede al buio in un giorno, e si scolora prontamente se riscaldato a circa 90°. P. F. 131°.

	Calcolato	Trovato
N %	10,28	10,31

4. *p-clorofenilidrazone dell'aldeide cinnamica.*

$Cl\,C_6H_4\,.\,NH\,.\,N=CH\,.\,CH=CH\,.\,C_6H_5$.

Aghetti giallo-verdi. Al sole, in un paio di minuti, assume colorazione verde-bruna, che retrocede per riscaldamento a 90°-95°, e al buio in due giorni. Fonde a 136°.

	Calcolato	Trovato
N %	10,92	10,97

5. *p-clorofenilidrazone del piperonal.*

$Cl\,C_6H_4\,.\,NH\,.\,N=CH\,.\,C_6H_3\langle\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\rangle CH_2$.

Fogliette appena giallognole. P. F. 143°. *Non è fototropo.*

	Calcolato	Trovato
N %	10,21	10,17

6. *p-clorofenilidrazone dell'aldeide salicilica.*

$Cl\,C_6H_4\,.\,NH\,.\,N=CH\,.\,C_6H_4\,.\,OH$.

Fogliette giallognole, fondenti a 173°. *Non presenta fototropia.* È già stato descritto da Auwers [1], col P. F. 169°-170°.

	Calcolato	Trovato
N %	11,36	11,42

[1] Liebig's Annalen, *365*, 325.

7. *p-clorofenilidrazone dell'aldeide p-toluica.*
$Cl\,C_6H_4\,.\,NH\,.\,N = CH\,.\,C_6H_4\,.\,CH_3$.

Aghi piatti, leggermente gialli. Esposto alla luce diretta del sole per qualche minuto, presenta un leggero aumento nell'intensità della colorazione, con tendenza al rosa: ma non ne ho potuto determinare il punto di scoloramento per riscaldamento.

	Calcolato	Trovato
N %	11,46	11,38

8. *p-clorofenilidrazone della vanillina.*
$Cl\,C_6H_4\,.\,NH\,.\,N = CH\,.\,C_6H_3\,(OH)\,(OCH_3)$.

Aghetti piatti, giallognoli. Fonde a 135°. *Non è fototropo.*

	Calcolato	Trovato
N %	10,13	10,28

Chimica. — *I sistemi binarî del cloruro di litio coi cloruri dei metalli alcalino-terrosi* (1). Nota di C. Sandonnini, presentata dal Socio G. Ciamician.

In Note precedenti (2) vennero studiati quasi tutti i possibili sistemi binari di cloruri di elementi che presentino la stessa valenza, e ciò per la ricerca sia dei possibili casi di isomorfismo sia della tendenza a combinarsi tra i cloruri stessi ad alta temperatura.

Lo studio venne limitato ai sistemi binarî formati da cloruri di elementi monovalenti ed a quelli di elementi bivalenti poichè pochi dei cloruri degli elementi trivalenti si prestano ad uno studio simile.

Sistemi binarî formati da sali di due elementi di valenza diversa vennero già esperimentati in gran numero specialmente per la ricerca delle combinazioni possibili allo stato anidro e per vedere se qnei composti che si formano per deposizione da soluzioni si formano pure per fusione dei componenti.

Come completamento delle ricerche che ho iniziate da parecchio tempo, mi parve non privo di interesse lo studio dei sistemi binarî formati dai cloruri di quegli elementi che si possono considerare come termini intermedî

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica generale della R. Università di Padova, diretto dal prof. G. Bruni.

(2) Questi Rendiconti, *20*, 1° sem., 758; 2° sem., 456, 588, 646 (1911); *21*, 1° sem., 61, 208, 493; 2° sem., 524, 634 (1912).

tra il gruppo naturale a cui appartengono ed un altro gruppo, coi cloruri degli elementi di questo secondo gruppo.

È noto come i primi elementi del primo piccolo periodo abbiano in parecchi punti una maggiore analogia di comportamento cogli elementi del gruppo successivo e particolarmente con quello del secondo piccolo periodo che non cogli elementi del loro gruppo. E così il litio assomiglia al magnesio, il berillio all'alluminio, il boro al silicio.

Anche per le leghe metalliche binarie formate da questi elementi tra di loro e cogli altri, Masing e Tammann (1) dimostrarono come non valgano le regole sulla tendenza a combinarsi dedotte per gli altri elementi e come anzi il comportamento del litio nelle leghe si avvicini maggiormente a quello del magnesio cogli stessi elementi che non a quello degli alcalini. Inoltre questi esperimentatori trovarono che da miscele fuse di magnesio e litio si deposita una serie di cristalli misti con lacuna molto ristretta, fatto abbastanza raro tra i metalli a punto di fusione relativamente basso.

Dallo studio dei sistemi del cloruro di litio coi cloruri alcalini si potè dedurre una maggiore analogia del cloruro di litio coi cloruri del sotto-gruppo del sodio che non per quelli del sotto-gruppo del potassio, dal fatto che mentre il cloruro di litio dà cristalli misti coi cloruri del secondo sotto-gruppo, in rapporti più o meno larghi, esso è affatto insolubile allo stato solido nei cloruri del primo sotto-gruppo.

Da O. Menge (2) venne dimostrato che tanto il cloruro di potassio quanto il cloruro di sodio coi cloruri di magnesio e calcio dànno composti ben rivelabili. Dato ciò sembrava interessante vedere quale fosse il comportamento del cloruro di litio col cloruro di magnesio e gli altri cloruri alcalino-terrosi.

Miscele di un sale di litio con un sale di elementi alcalino-terrosi vennero già esperimentate da Wallace (3), che esperimentò i sistemi Li_2SiO_3 - $MgSiO_3$; Li_2SiO_3 - $CaSiO_3$; Li_2SiO_3 - $SrSiO_3$; Li_2SiO_3 - $BaSiO_3$; e ne dedusse una miscibilità parziale allo stato solido (per tutti i sistemi si ha il tipo quinto di cristallizzazione dei cristalli misti) e da Müller (4), che esperimentò il sistema Li_2SO_4 - $CaSO_4$, deducendo per le concentrazioni esperimentate, la formazione di un semplice eutettico.

Tuttavia dato che i sali sperimentati da Wallace fondono molto alti e e specialmente i silicati dànno risultati non sempre attendibili per le eccessive soprafusioni, ed anche per avere una serie di esperienze direttamente comparabili con quelle già da me eseguite ho creduto bene estendere la ricerca ai cloruri di questi elementi.

(1) Zeitschr. f. an. Chem. *67*, 197 (1910).
(2) Zeitschr f. an. Chem. *72*, 162 (1911).
(3) Zeitschr. f. an. Chem. *63*, 1 (1909).
(4) N. Jahrb. f. Min. u. Geol. Beil. *30*, 1 (1910).

1. *Il sistema cloruro di litio - cloruro di magnesio.*

Il cloruro di magnesio era lo stesso da me usato altre volte, proveniente dalla ditta Kahlbaum e conteneva circa 1 °/₀ di ossido e 5 °/₀ di acqua; di questo venne tenuto conto nel calcolo delle percentuali delle varie miscele.

Dalle curve di raffreddamento di queste ultime risultò che i due componenti sono completamente solubili allo stato solido; l'intervallo di cristallizzazione delle soluzioni solide risultanti è molto ristretto ed il fine di cristallizzazione non è ben netto, dimodochè nella fig. 1ª son dati solamente gli inizî di cristallizzazione. La curva inoltre presenta un minimo di solidificazione a 40 mol °/₀ di $MgCl_2$ e a 570°; la curva di raffreddamento di questa miscela è infatti caratteristica.

Tabella 1ª.

Molecole °/₀ di $MgCl_2$	Inizio di csistallizzazione	Fine di cristallizzazione
0.0	602°	—
5 58	590	583
11.3	586	—
16.2	580	—
30.5	577	—
39.7	570	—
56.8	580	—
70.2	595	579
80.0	602	595
89.0	658	646
100.0	712	—

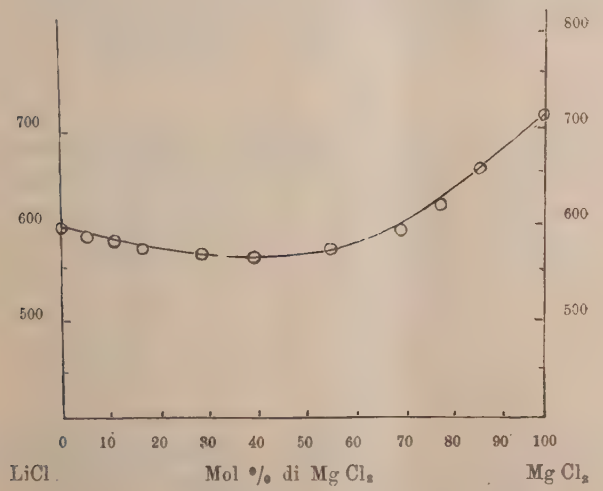


Fig. 1. — Cloruro di litio + cloruro di magnesio.

Le curve di raffreddamento vennero costruite sino a 300°, ma non venne notato, sino a questa temperatura, alcuno sviluppo di calore dovuto ad una possibile distruzione parziale o totale delle soluzioni solide.

2. *Il sistema cloruro di litio - cloruro di calcio.*

La curva di cristallizzazione primaria discende dal punto di fusione del cloruro di litio sino a 492° circa e a 36.6 mol. % di $CaCl_2$ per risalire al punto di fusione del cloruro di calcio. Per le miscele comprese tra 10 e 60 mol. % di $CaCl_2$ si nota, quando tutta la massa è solidificata, uno sviluppo di calore che ha il suo massimo di temperatura a 30.1 ; 33.4 ; 36.4 mol % di $CaCl_2$ e che va lentamente diminuendo per un contenuto inferiore o superiore di $CaCl_2$ (tabella 2ª).

Dalle curve di raffreddamento si rivela con sicurezza solamente l'inizio di cristallizzazione, ed il secondo arresto che avviene quando tutta la massa è solidificata. La miscela a 36.4 mol. di $CaCl_2$ che corrisponde al minimo di cristallizzazione, cristallizza a temperatura quasi costante (492°) con produzione di calore notevolissima, mentrechè al secondo arresto corrisponde uno sviluppo di calore molto più debole. Dal diagramma costruibile coi dati termici (fig. 2ª) si deve concludere che i due componenti dànno una serie continua di soluzioni solide che cristallizza con un minimo molto acuto. Tuttavia queste soluzioni solide si scindono ad una temperatura assai vicina a quella di solidificazione, riducendosi rapidamente ad un miscuglio meccanico di due soluzioni solide dei componenti in rapporti assai limitati.

Tabella 2ª.

Molecole % di $CaCl_2$	Inizio di cristallizzazione	Inizio di smistamento
0.0	602°	—
4.3	590	—
9.2	575	—
14.3	560	430°
21.1	540	438
27.5	525	440
30.1	512	445
33.4	496	445
36.4	492	445
41.6	537	440
47.0	620	?
60.0	704	432
77.4	738	—
90.0	763	—
100.0	772	—

Un tipo simile di cristallizzazione di soluzioni solide venne trovato anche in leghe metalliche e specialmente per leghe di nickel e cromo ([1]).

([1]) G. Voss. Zeitsch. f. an. Chem. *57*, 60 (1908).

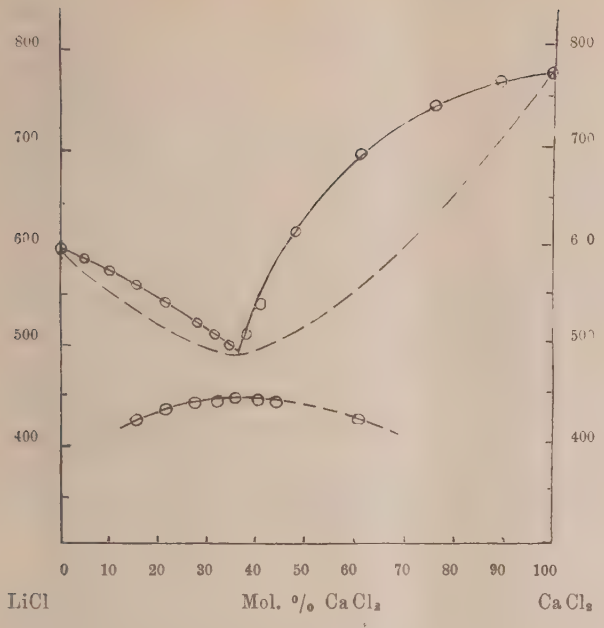


Fig. 2. — Cloruro di litio + cloruro di calcio.

3. *Il sistema cloruro di litio - cloruro di stronzio.*

Dai dati termici ottenuti risulta che non dànno nè combinazioni nè soluzioni solide, ma un semplice eutettico, la cui concentrazione è circa 48 mol. °/₀ di $SrCl_2$, e che solidifica a circa 492° (fig. 3ª).

Tabella 3ª.

Molecole °/₀ di $SrCl_2$	Temperatura di cristallizzazione primaria	Temperatura di cristallizzazione eutettica	Durate in secondi per 10 grammi
0.0	602°	—	—
5.0	597	471°	30″
10.0	582	473	50
20.0	561	472	90
30.0	536	471	110
40.0	?	473	150
50.0	500	473	120
60.0	581	473	100
70.0	667	472	70
80.0	740	473	60
90.0	790	473	40
95 0	832	471	20
100.0	860	—	—

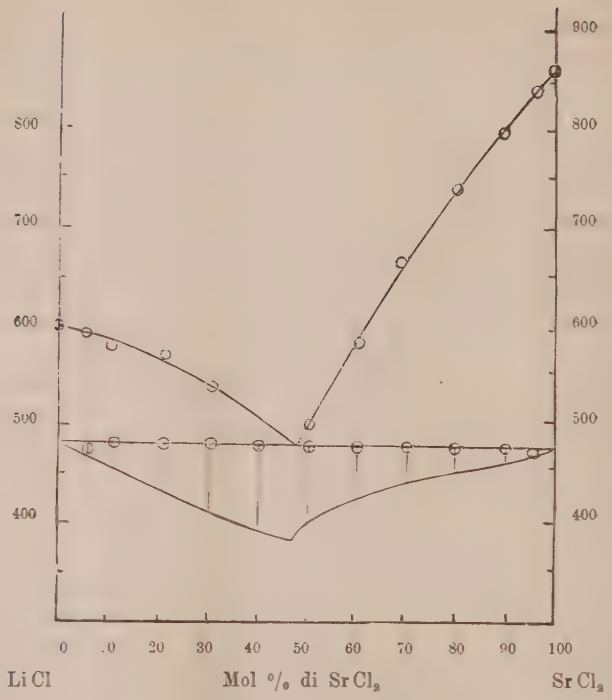


Fig. 3. — Cloruro di litio + cloruro di stronzio.

4. *Il sistema cloruro di litio - cloruro di bario.*

Analogamente al sistema precedente non si ha nè formazione di composti nè formazione di soluzioni solide. La miscela eutettica giace circa a 33 mol. di $BaCl_2$ e a 510° (fig. 4ª).

Tabella 4ª.

Molecole °/₀ di $BaCl_2$	Temperature di cristallizzazione primaria	Temperature di cristallizzazione eutettica	Durate in secondi per 10 grammi	Temperatura di trasformazione di $BaCl_2$
0.0	602°	—	—	—
5.0	592	507°	30″	—
20.0	580	508	40	—
20.0	560	511	80	—
30.0	532	510	150	—
40.0	556	510	120	—
50.0	649	510	90	—
60.0	713	512	70	—
70.0	775	510	50	—
80.0	825	510	40	—
90.0	876	511	30	—
95.0	903	502	?	—
100.0	960	—	—	923

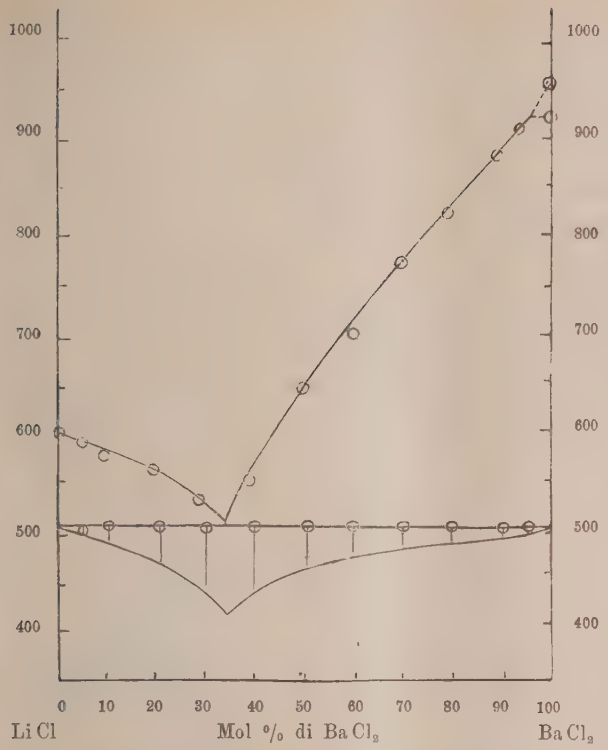


Fig. 4. — Cloruro di litio + cloruro di bario.

Concludendo, il cloruro di litio forma:

1°) col cloruro di magnesio soluzioni solide in tutti i rapporti, stabili anche a bassa temperatura;

2°) col cloruro di calcio pure soluzioni solide che si scompongono per raffreddamento;

3°) coi cloruri di stronzio e bario semplici eutettici.

Ciò sta in accordo col ben noto fatto che la analogia del litio, massima pel magnesio, va diminuendo col crescere del peso atomico degli altri metalli alcalino-terrosi. D'altro lato si rileva come il comportamento del litio si scosti da quello degli altri alcalini, che col cloruro di magnesio dànno cloruri doppî; nell'assieme i fatti osservati stanno quindi in accordo con le regolarità del sistema periodico. Resta la questione come una molecola Li Cl possa dare soluzioni solide con ana $MgCl_2$ o $CaCl_2$. A prescindere dal fatto che a temperature elevate si hanno cristalli misti anche per composti di forme di combinazioni che presentano una diversità anche maggiore, ricorderò

che Steger [1] trovò formazione di soluzioni solide tra HgI_2 e AgI e G. Herrmann [2] tra il cloruro rameoso ed i cloruri di zinco e cadmio. Si può supporre che in questi cristalli misti il cloruro monovalente entri in molecole doppie Li_2Cl_2, ma non si possono portare fatti precisi in appoggio a questa supposizione.

Chimica. — *Sistema* CaO-B^2O^3-H^2O *a 30°*. Nota I di U. Sborgi, presentata dal Socio R. Nasini [3].

Colla presente Nota si inizia lo studio dei borati alcalino-terrosi coi metodi indicati in un lavoro precedente [4].

I borati di calcio preparati per via umida che sono stati più sicuramente descritti fin qui sono i seguenti:

	Molecole $CaO\ B^2O^3\ H^2O$	CaO %	B^2O^3 %	H^2O %	
I	1-1-2	34.59	43.18	22.23	Rose [5]
II	1-1-4	28.30	35.3	36.40	Van' t' Hoff e Meyerhoffer [6]
III	1-1-6	23.90	29 9	46.20	Ditte [7]
IV	4-5-9	31.40	48.9	18.90	Van' t' Hoff [8]
V	2-3-5	27.20	50.9	21.90	Van' t' Hoff [9]
VI	2-3-7	25.10	46.8	28.10	Van' t' Hoff e Meyerhoffer [10]
VII	2-3-9	23.10	43.4	33.50	Van' t' Hoff e Meyerhoffer [11]
VIII	3-5-9	24.70	51.4	23.90	Van' t' Hoff [12] (Rose)
IX	1-2-5	19.59	48.93	31.48	Ditte [13]
X	1-2-8	16.48	41.15	42.37	Popp [14]
XI	1-3-4	16.60	62.10	21.30	Ditte [15] Van' t' Hoff e Meyerhoffer [16]
XII	1-3-8	13.70	51.20	35 10	Van ' t' Hoff e Meyerhoffer [17]
XIII	1-3-12	11.70	43.50	54.80	Van ' t' Hoff e Meyerhoffer [18]
XIV	1-4-9	11.20	56.20	32.60	Laurent [19]
XV	1-4-12	10.14	50.72	39.15	Ditte [20]

[1] Zeitschr f. Phys. Chem. *43*, 595 (1903).
[2] Zeitschr. f. an. Chem. *71*, 257 (1911).
[3] Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica generale della R. Università di Pisa.
[4] Rendic. R. Accad. Lincei, vol. XXI, *2*, fasc. 12, pag. 855.
[5] Pogg. 86, 561; J. B. 1852, 312; V. anche Van't Hoff e Meyerhoffer Ann. 351 (1906) 102 e Van' t' Hoff e Behn. Ber. Berl. Ak. 1906, 653.
[6] Ann. 361 (1907) 100.
[7] Ann. Chim. Phys. [5] 30, 1883, 248; Compt. rend. *96*, 1883 1663; V. anche van't'Hoff e Meyerhoffer, loc. cit
[8] Ber. Berl. Akad. 1906, II 572.
[9] Id. id. pagg. 690, 653.
[10] Loc. cit.
[11] Loc. cit.
[12] Ber. Berl. Akad. 1906, II, 568.
[13] Loc cit.
[14] Ann. Suppl. *8*, 1872 10.
[15] Compt. rend. *77*, 1873, 783.
[16] Loc. cit.
[17] Id. id.
[18] Id. id.
[19] Compt. Chim. 1850, 33; Ann. *76*, 264; J. B. 1850, 257.
[20] Ann. Chim. Phys. [5] *30*, 1883, 252; Compt. rend. 1883, 1663.

La preparazione di questi borati di calcio ben definiti e nella massima parte ben cristallizzati, venne effettuata quasi sempre per doppia decomposizione tra un sale di calcio ed un borato alcalino. Il metodo usato da Van't Hoff e Meyerhoffer (1) per la preparazione del composto 1-1-6 è invece una reazione tra latte di calce ed acido borico fatta avvenire in presenza del cloruro potassico formatosi per doppia decomposizione tra potassa caustica e cloruro di calcio. Ma in assenza del cloruro alcalino la reazione tra latte di calce e acido borico è difficile: di solito dà origine a precipitati amorfi di composizione che varia di continuo per giorni e giorni, talvolta anche per mesi (2): da questi composti intermedi amorfi si può poi passare in particolari condizioni a composti ben definiti e ben cristallizzati.

Malgrado questo, io adoprai dapprima miscugli di CaO, H^3BO^3, H^2O, perchè ponendo a reagire piccole quantità quali occorrevano al mio scopo, si poteva sperare che anche per questa via si potesse raggiungere assai rapidamente l'equilibrio, ma principalmente poi per tentare di avere qualche luce sui composti amorfi intermedi sui quali, malgrado le molte analisi che si trovano nella letteratura, si hanno notizie assai incerte e contradittorie.

Il modo di esperienza era il seguente. In palloncini della capacità di 30-40 cm^3 si poneva il miscuglio dei componenti. Si agitava in termostato a 30° coll'apparecchio descritto in una Nota precedente (3) e si estraeva poi la soluzione da analizzare (tenendo sempre il palloncino in termostato) con una pipetta due volte ricurva chiusa da tela fitta. Si aveva il peso della soluzione da analizzare pesando prima la pipetta vuota e poi piena. Analogamente si aveva il peso del resto pesando i palloncini vuoti e pieni. L'analisi si eseguiva titolando direttamente la calce con HCl in presenza di metilorange: si adoperava HCl $n/_1$ o $n/_{10}$ a seconda dei casi. Di solito nella soluzione occorreva titolare con HCl $n/_{10}$: nel Resto con HCl normale. Dopo la titolazione della calce si aggiungeva mannite e fenolftaleina e si titolava l'acido borico con Na OH $n/_2$ o $n/_{10}$ esente da carbonati. Nella preparazione dei miscugli posti a reagire si adoprò calce caustica purissima che si calcinava fortemente a piccole porzioni per cacciare le ultime tracce di CO^2: l'acido borico era stato più volte cristallizzato: l'acqua era prima bollita per cacciare l'anidride carbonica disciolta.

Partendo da miscugli di CaO, H^3BO^3, H^2O si aveva quasi sempre la formazione di composti amorfi e la composizione della soluzione variava lentamente e continuamente come dirò meglio dopo. Questo avveniva anche adoperando calce ed acido borico ben polverizzati ed anche se si evitava il raggrupparsi del precipitato schiacciandolo di tanto in tanto con una bacchetta

(1) Annal. d. Chemie, 1907, 351, pag. 100.
(2) Cfr. Mandelbaum, Zeitschr. f. anorg. Chemie, 1909 (62), pag. 371.
(3) Rend. Acc. Linci, loc. cit.

di vetro contro le pareti del palloncino, come avveniva anche se si partiva da calce e da soluzioni di acido borico sature a freddo o a caldo o se prima di porre in termostato a 30° si scaldava il miscuglio a diverse temperature.

Il variare della composizione della soluzione, cioè lo spostamento verso la condizione di equilibrio si faceva più lento a mano a mano che si aumentava la quantità relativa dell'acido borico nel miscuglio posto a reagire: quando però questa quantità era tale che si aveva come corpo di fondo finale il triborato in presenza di una soluzione concentratissima in H^3BO^3, allora l'equilibrio si raggiungeva un po' più rapidamente e più rapidamente ancora quando la soluzione era satura anche rispetto ad H^3BO^3, cioè quando si avevano due corpi di fondo: il triborato e l'acido borico.

Se poi invece che $CaO . H^3BO^3 . H^2O$ si ponevano a reagire un borato già formato e ben cristallizzato, il metaborato esaidrato (1-1-6), insieme con calce ed acqua o insieme ad acido borico ed acqua, la reazione decorreva con maggior rapidità e si arrivava di solito all'equilibrio dopo alcuni giorni di agitazione in termostato. Anche qui si aveva però un variare continuo della composizione della soluzione che si seguiva analizzandone dei campioni ogni qualche giorno. E anche qui lo spostamento verso l'equilibrio si faceva tanto più lento a mano a mano che si aumentava la quantità relativa dell'acido borico nel miscuglio posto a reagire finchè non si fosse raggiunta una certa quantità, oltrepassata la quale si raggiungeva l'equilibrio assai rapidamente con formazione del triborato come corpo di fondo.

Sia partendo da miscugli di $CaO . H^3BO^3 . H^2O$, sia partendo da miscugli del borato 1-1-6 . $H^3BO^3 . H^2O$, la soluzione presentava nei primi giorni un contenuto in CaO assai superiore a quello che si aveva dopochè si era giunti all'equilibrio e si passava per una diminuzione lenta ma continua di CaO nella soluzione fino a un valore molto basso. Anche il contenuto in B^2O^3 andava a mano a mano diminuendo. Ci si accorgeva poi che si era giunti all'equilibrio quando due analisi successive su campioni presi a intervalli di alcuni giorni dimostravano che la soluzione non aveva più variato o aveva variato in modo non apprezzabile. L'analisi del resto che allora si eseguiva era naturalmente da riferirsi agli ultimi valori trovati.

Ora non solo, come ho già detto, si avevano nei primi giorni da quando il miscuglio si era posto a reagire, valori molto alti per il % in CaO in confronto ai valori finali, ma più precisamente si vedeva che riportando quei valori su uno dei soliti diagrammi triangolari, si veniva a descrivere una linea regolare e continua. Pure non essendo giunti all'equilibrio come era dimostrato dal fatto che poi la composizione della soluzione variava di continuo per molti e molti giorni, volli vedere se l'analisi del Resto non fornisse qualche indizio sulla composizione dei composti amorfi presenti intermediariamente prima dell'equilibrio finale. È vero che nello studio degli equilibri eterogenei la condizione fondamentale è che i dati sperimentali si ri-

feriscano appunto ad una condizione di equilibrio e per quanto riguarda questi precipitati amorfi e la soluzione in presenza di essi, non si è intanto in una condizione di equilibrio stabile. Ma supponiamo, per fare l'ipotesi più semplice, che calce ed acido borico reagiscano a dare un composto amorfo ma di composizione costante (dal quale composto amorfo si originino poi in certe condizioni uno o più precipitati cristallini). Se questa trasformazione in composti cristallini avviene lentamente (e l'esperienza dimostra che avviene con lentezza addirittura estrema, talvolta anzi non avviene in modo apprezzabile nemmeno in lunghissimo tempo), si può sempre pensare che in primo momento essa sia come praticamente non iniziata: che si possano cioè ottenere dalla analisi della soluzione e del Resto dati praticamente uguali a quelli che si avrebbero se tale trasformazione non fosse iniziata. E lo stesso varrebbe — sempre ammesso che la trasformazione avvenisse con estrema lentezza — anche nel caso che si formasse più di un composto. Riuscendo insomma, per così dire, a sorprendere il sistema in questo suo primo stadio, i resultati avrebbero il significato dello studio di un sistema metastabile. Che se poi al momento dell'analisi non fosse avvenuta la combinazione di tutta la calce coll'acido borico, oppure se dal composto o dai composti amorfi si fossero già formati in grande quantità prodotti cristallini; se cioè il sistema si esaminasse in piena trasformazione, i resultati non avrebbero più alcun significato conclusivo: ma in questo caso, a meno di coincidenze casuali presumibilmente difficili a ripetersi, si dovrebbero avere sui diagrammi dei punti disposti irregolarmente e incoerentemente.

Ora ho già detto che analizzando le soluzioni dopo pochi giorni da quando i miscugli si trovavano in termostato, si ottenevano valori tali che riportati nel diagramma triangolare venivano a disporsi lungo una linea ben definita e questo poteva essere un indizio che credetti opportuno non trascurare. Perciò eseguii una serie di esperienze partendo da miscugli di CaO, H^3BO^3, H^2O lasciando in termostato qualche tempo fino ad avere un precipitato amorfo di apparenza — fin dove questo poteva constatarsi — omogenea, e analizzando poi la soluzione ed il Resto. Eseguii un gran numero di esperienze appunto per mettermi nelle condizioni in cui le coincidenze casuali avessero minor probabilità di riprodursi, ed ottenni i resultati della seguente tabella:

TABELLA I.

Esperienza N.	Tempo di reazione in ore	Soluzione			Resto			
		B^2O^3 % gr.	Ca O % gr.	H^2O % gr.	B^2O^3 % gr.	Ca O % gr.	H^2O % gr.	
1	120	0.089	0 2144	99.696	0.1194	6.9730	92.907	
2	130	0.1335	0.2294	99.637	16.669	13.112	70.519	
3	130	0.1402	0.2239	99.636	15.319	18.99	65.691	
4*	48	0.2126	0.3183	99.469	0.2083	1.637	98.16	
5	48	0.2402	0.3184	99.441	0.3246	7.421	92.254	
6	62	0.2439	0.2464	99.509	0.1778	4.3125	95.510	
7	65	0.2573	0.1774	99.565	9.406	6.997	83.596	
8*	45	0.2873	0.3592	99.353	0.2873	0.865	98 85	
9	45	0 3270	0.3894	99.283	1.8063	3.171	95.022	
10	96	0.4215	0.1201	99.458	11.205	11.54	77.255	
11	72	0.6206	0.1189	99.261	14.338	12 373	73.289	
12	65	0.6286	0.1189	99 252	7.208	9.161	83 630	
13	88	0.6887	0.1203	99.191	10.12	10.10	79.78	
14*	44	0.8353	0.1296	99.035	1.555	0.872	97.57	
15	90	0.8994	0.1308	98.970	12.544	16.092	71.364	
16	90	1.438	0.190	98.372	12.006	10.513	77.481	
17	64	1.7814	0.208	98.010	15.565	22.51	61.925	
18	40	1.9274	0.1798	97.893	30.07	9.63	60.30	
19	90	1.942	0.2022	97.856	23 526	7.535	68 939	
20	140	2.002	0.182	97.816	17.25	6.167	76 583	
21	70	2.003	0.2006	97.796	31.512	9.06	9.788	
22	42	2.1675	0.2221	97.61	29.09	9.705	61.205	
23	210	2.20 3	0.2384	97.558	15.048	6.011	78 941	
24	48	2.2298	0.2376	97.533	29 59	9.985	60.425	
25*	48	2,4614	0.2784	97.266	2.7844	0.6905	96.52	
26	40	2.508	0.282	97.21	12.664	18.065	69.271	
27	48	2.7213	0 3063	96 972	13.728	19.057	67.215	
28	120	2.7813	0.3013	96.9174	31.025	8.986	59 989	
29	186	2.852	0.3056	96.843	12.79	9.614	77.595	
30	68	2.9106	0.3152	96.7742	28.324	11.634	60.042	
31	40	2.9555	0.3395	96.705	11.601	14.607	73.792	
32	87	3 128	0.1504	96.7416	25 627	6.7607	67 6123	Triborato
33	69	3 302	0.3810	96.317	11.906	13.95	74.144	
34	67	3.313	0.1433	96.5434	33.053	9.1344	57.8126	»
35	40	3.315	0.1661	96.519	30.508	8.899	60.593	»
36	90	3 3292	0 3865	96.2843	10.873	11.812	77.315	

Segue: TABELLA I.

Esperienza N.	Tempo di reazione in ore	Soluzione			Resto			
		B^2O^3 % gr.	CaO % gr.	H^2O % gr.	B^2O^3 % gr.	CaO % gr.	H^2O % gr.	
37	64	3.470	0.3778	96.1522	23.04	14.431	62.53	
38	40	3.622	0.4085	95.97	19.75	12.09	67.16	
39	93	3.832	0.4287	95.74	11.104	8.736	80.16	
40	42	3.84	0.1528	96.006	21.472	5.485	73.043	Triborato
41	40	3.9474	0.1660	95.8866	28.62	7.99	63.39	»
42	45	3.9796	0.4419	95.5785	20.91	14.11	64.98	
43*	120	4.1534	0.1376	95.809	6.756	0.5505	92.70	Triborato e acido borico
44	44	4.1793	0.1412	95.6715	21.09	1.397	77.52	»
45	43	4.1793	0.1368	95.6839	21.25	0.089	74.661	Acido borico
46(1)	65	4.180	0.1424	95.678	17.97	0.70	81.33	Triborato e acido borico
47	40	4.185	0.1636	95.652	19.051	3.596	77.353	»
48	64	4.1964	0.1527	95.6509	10.612	1.8525	87.5355	»
49	40	4.217	0.1544	95.6286	—	—	—	
50	40	4.226	0.152	95.622	18.60	1.905	79.495	»
51*	100	4.237	0.1487	95.6138	9.634	1.234	89.134	»
52	70	4.239	0.1583	95.603	28.578	4.2001	67.222	»
53	40	4.287	0.5096	95.203	11.47	13.082	75.448	
54	43	4.279	0.1581	95.563	27.966	4.248	67.786	»
55	40	4.320	0.1598	95.521	23.705	3.858	72.437	»
56	38	4.6375	0.5307	94.8318	13.00	8.5305	78.4695	
57	64	4.678	0.256	95.0601	33.87	0.1451	65.985	Acido borico
58	40	4.743	0.5904	94.6664	12.796	14.496	72.708	
59	40	4.811	0.2741	94.915	27.512	0.1343	72.354	»
60	40	4.869	0.598	94.533	11.143	12.19	76.667	
61	44	4.9555	0.6151	94.4 94	12.20	12.967	74.833	
62	40	5.1443	0.6369	94.2188	13.25	14.19	72.56	
63	20	5.357	0.4054	94.2376	31.308	0.212	68.48	»
64	40	5.6678	0.7135	93.619	9.323	5.3865	85.2905	
65	16	5.927	0.5372	93.536	16.846	1.546	81.608	
66	44	7.2245	0.8425	91.933	30.802	5.4398	63.758	

(1) In questa e nelle altre esperienze in cui si avevano triborato e acido borico come corpi di fondo, la soluzione estratta dal termostato deponeva cristalli di acido borico. Lo stesso avveniva anche se si aveva acido borico solo.

Nelle 6 esperienze contrassegnate di asterisco non si eseguì l'analisi del Resto, ma si pesarono le quantità di CaO, H^3BO^3, H^2O poste a reagire. Queste quantità sono espresse in % di CaO, B^2O^3. H^2O nelle colonne stesse in cui nelle altre esperienze è riportata la composizione del Resto. Le indicazioni dell'ultima colonna si riferiscono ai corpi di fondo quale è dimostrata dal decorso delle linee di coniugazione ricavabili dai dati della tabella. Vedremo nello studio del sistema stabile a 30° la formazione del triborato 1-3. Ora le esperienze della precedente tabella dimostrano che anche partendo da miscugli di CaO, H^3BO^3. H^2O si può avere come corpo di fondo in un tempo relativamente breve il triborato o il triborato e acido borico. In questi casi i punti esprimenti la composizione della soluzione giacciono su curve stabili. Per questo si è detto in principio che quando la quantità relativa dell'acido borico nel miscuglio posto a reagire oltrepassava un certo valore, l'equilibrio si raggiungeva assai rapidamente.

Per quanto riguarda gli altri resultati della tabella che non portano alcuna indicazione nell'ultima colonna, si ha che i punti esprimenti la composizione della soluzione o giacciono assai regolarmente su una curva sovrastante alle curve di solubilità stabili o sono disposti irregolarmente in una posizione intermedia tra quella e queste. Le linee di coniugazione uscenti dai punti disposti regolarmente sulla curva, tendono più o meno a formare un fascio convergente: le altre sono divergenti ed hanno direzioni qualunque.

Tornerò su questi resultati in una prossima Nota dopo avere esposto quelli che si hanno studiando il sistema stabile a 30°.

Mineralogia. — *Sulla cosiddetta idrodolomite di Marino (Vulcano Laziale).* Nota di Federico Millosevich, presentata dal Socio G. Struever.

Vom Rath (1) nel 1866 diede l'analisi di alcuni inclusi dolomitici nel peperino del Vulcano Laziale, che egli chiamò in genere idrodolomiti per analogia con prodotti simili del Vesuvio, pur facendo notare la somiglianza di costituzione chimica di alcuni di essi con le predazziti. Però gli inclusi analizzati dal Vom Rath sono, come risulta dalla descrizione che egli ne dà, dei frammenti di rocce calcareo-dolomitiche più o meno metamorfosate e conglobate nel peperino. Ma nel peperino si trovano anche dei blocchi che hanno la stessa struttura e lo stesso aspetto di quel materiale vesuviano, che Rammelsberg (2) chiamò idromagnocalcite o idrodolomite, cioè aggregati di ste-

(1) G. vom Rath, *Mineralogisch-geognostische Fragmente aus Italien.* Zeitsch. d. deuts geol. Genelsch., XVIII, 1866 (487-642).

(2) Rammelsberg, *Handwörterbuch des chemischen Theiles der Mineralogie.* dritt. Suppl., 1847, 58; fünftes Suppl., 1853, 137.

roidi bianchi opachi, piuttosto friabili e di apparenza terrosa. Il Museo di Mineralogia della Università di Roma ne possiede parecchi esemplari; alcuni provenienti dalla antica collezione Spada con l'indicazione generica Lazio, altri raccolti dal prof. G. Strüver che sono stati ritrovati nella notissima località di Parco Chigi presso Ariccia e più recentemente anche nel peperino di Marino.

Ho compiuto lo studio del materiale di Marino, per vedere se in realtà corrisponda anche per le proprietà fisiche e chimiche a quello del Vesuvio e soprattutto per dimostrare che anch'esso non è un minerale vero e proprio, ma un aggregato di minerali con particolare e caratteristica struttura.

I blocchi che si estraggono dal peperino di Marino sono anche per la aspetto esterno di tessitura finamente granulare e non terrosa e, benchè friabili, lo sono meno di quelli analoghi del Somma, che sono più distintamente di apparenza terrosa. Giova però notare che con tale apparenza si presentano invece i blocchi del peperino di Parco Chigi e quelli della collezione Spada. I blocchi di Marino risultano di un aggregato di sferette bianche con un tenue rivestimento esterno di color gialliccio. Nella parte superficiale esterna del blocco questa struttura sferoidale è ben distinta, per essersi gli sferoidi liberamente formati gli uni accanto agli altri, mentre nella parte interna i globuli sono strettamente cementati insieme da una sostanza, che del resto è identica a quella che li costituisce, e in tal caso le loro sezioni sono nettamente demarcate dalla pellicola gialliccia che li riveste.

Un accurato esame con la lente mostra che i globuli di questa così detta idrodolomite non hanno una costituzione interna omogenea, poichè si osserva un fine aggregato cristallino bianco vitreo un po' opaco e in mezzo a questo una materia finamente fibrosa e come sericea.

Al microscopio i globuli si mostrano costituiti essenzialmente di calcite e di idromagnesite.

La *calcite* è in granuli cristallini per lo più abbastanza limpidi che mostrano perfettamente le tracce della sfaldatura e talora anche delle lamelle di geminazione. Dove la calcite, che è distribuita in proporzioni alquanto variabili, ma è sempre prevalente, si trova in maggior abbondanza in modo che i cristalli formano delle zone abbastanza omogenee, si manifesta chiara la *Plasterstruktur* propria dei calcari metamorfici.

Accanto alla calcite, a riempire allotriomorficamente gli intervalli fra i cristalli di questo minerale, osservasi l'*idromagnesite* con distinta struttura fibrosa in aggregati radiati. L'estinzione, quasi sempre ondulosa, avviene parallelamente all'allungamento delle fibre: la rifrazione è inferiore a quella della calcite e la doppia rifrazione debole; in sezione sottile i colori di polarizzazione appartengono ai toni grigio-bluastri del 1° ordine.

Oltre a questi due minerali che sono distribuiti in quantità variabile a seconda che si esamini una sezione o l'altra, o anche diverse plaghe della medesima sezione, con prevalenza però sempre della calcite, si notano piccoli granuli di magnetite e fiocchetti di pigmento rossiccio dovuto a idrossido di ferro.

L'analisi chimica di alcuni globuli, accuratamente scelti e liberati della crosticina esterna gialliccia, mi ha dato i seguenti risultati:

CaO	34,87
MgO	18,40
CO_2	41,23
H_2O	5,26
Fe_2O_3	0,21
SiO_2	0,38
	100.35

p. sp. 2,383

La polvere spappolata con acqua conferisce a questa una debole reazione alcalina. È d'uopo notare che i valori soprascritti sono la media di tre determinazioni diverse e che i quantitativi di acqua e di anidride carbonica sono molto differenti da determinazione a determinazione, pur rimanendo presso a poco costante la loro somma. Ciò corrisponde ai risultati dell'esame microscopico, che ha dimostrato come sieno variabili nella massa della cosiddetta idrodolomite le proporzioni relative di calcite e di idromagnesite.

Per intrepretare poi alla stregua dell'esame microscopico i risultati dell'analisi chimica, si riduca questa a 100 previa esclusione di Fe_2O_3 e di SiO_2; si faccia cioè:

CaO	34,95
MgO	18,44
CO_2	41,33
H_2O	5,28
	100,00

Se si ritiene poi che il carbonato anidro sia pura calcite, dei 41,33 % di CO_2 27,46 sono necessarî per saturare completamente la calce. I rimanenti 13,87 %, se si suppone che facciano tutti parte della molecola dell'idromagnesite [supposta questa, come è comunemente ammesso, $4\,MgO\ 3\,CO_2\ 4\,H_2O$ (1)], dovrebbero combinarsi con 16,77 di MgO.

(1) Doelter, *Mineralchemie*, I, 266.

Rimane dunque un piccolo avanzo di Mg O (1,67 %) e d'altra parte l'H_2O è in quantità alquanto inferiore a quella che sarebbe richiesta secondo una tale supposizione. Per conseguenza è da ammettere come molto probabile che il carbonato anidro non sia calcite pura, ma calcite un poco magnesifera.

Come già si è detto la idrodolomite del Lazio è somigliantissima nell'aspetto esterno alla idrodolomite vesuviana di Rammelsberg.

È inoltre noto che Dana (1), espresse il dubbio che questa non fosse una vera specie minerale ma una associazione di calcite e idromagnesite e che ricerche di Leneček (2) accertarono la presenza di calcari con idromagnesite e periclasio fra i blocchi vesuviani, sebbene non sembri che egli abbia esteso le sue osservazioni alla idrodolomite propriamente detta. Anche Zambonini (3) ritiene che la idrodolomite sia una miscela di calcite e idromagnesite. Alcune sezioni sottili d'un campione di idrodolomite del Vesuvio da me osservate mostrano la stessa associazione di minerali degli esemplari di Marino: soltanto la calcite vi appare in individui più piccoli, poco trasparenti, quasi torbidi e l'idromagnesite è più uniformemente diffusa nella massa e in quantità maggiore. Per di più si osservano dei piccoli cristalli a contorno tondeggiante di periclasio, in quantità assai subordinata.

Della idrodolomite del Vesuvio possediamo due analisi, una (I) di von Kobell (4), l'altra (II) di Rammelsberg:

	I	II
Ca O	25,22	26,90
Mg O	24,28	23,23
CO_2	33,10	43,40
H_2O	17,40	6,47
	100,00	100,00
		p. sp. 2,495

Da queste analisi si desume che nella idrodolomite del Vesuvio, come in quella del Vulcano Laziale, sono estremamente variabili le quantità relative di acqua e anidride carbonica, pur rimanendo presso a poco costante la loro somma, mentre il carbonato di calcio vi si trova in quantità minore, lo che conferma i risultati dell'osservazione microscopica.

Per la costituzione mineralogica e chimica le idrodolomiti hanno grandi analogie con le predazziti e pencatiti, che si trovano oltre che nel tipico

(1) Dana, *System of Mineral.*, 6ª ediz., 306.

(2) Leneček O., *Ueber Predazzit und Pencatit*. Tscherm. Min. Petr. Mitth. (2), XII, 1891, 429.

(3) Zambonini F., *Mineralogia vesuviana*, Napoli, 1910, 97.

(4) Journal für prakt. Chemie, 1845, XXXVI, 304.

giacimento di Predazzo, anche fra i blocchi calcarei del Vesuvio e del Vulcano Laziale. Dello studio mineralogico delle prime, nonchè di alcuni blocchi del Vesuvio, si è occupato Leneček, giungendo alla conclusione che si tratta in generale di calcari con periclasio in istato di più o meno progredita e talora anche completa trasformazione in idromagnesite.

Quanto alla loro costituzione chimica riporto nel quadro che segue alcune analisi di blocchi calcarei del Vesuvio e del Lazio, che maggiori analogie presentano con le idrodolomiti.

	Somma [1]	Vesuvio [2]	Vesuvio [3]	Lazio [4] (Cappuccini di Albano)	Lazio [4] (Marino)
CaO	35,45	43,56	36,42	35,08	34,74
MgO	23,68	12,81	15,34	21,40	17,90
CO_2	29,66	36,21	42,34	35,35	47.26
H_2O	10,59	5,23	5,40	7,87	—
Ins.	—	—	0,15	0,30	0,10
	99,38	97 81	99,64	100,00	100,00

Alcuni di questi calcari sono stati considerati come predazziti, tantochè Roth e vom Rath assegnano al calcare del Somma e a quello dei Cappuccini di Albano la formola $2\,CaCO_3 + Mg(OH)_2$ che già antecedentemente Petzholdt [5] aveva calcolato per la predazzite ritenuta come un minerale vero e proprio.

Visto che l'idrodolomite non è una combinazione chimica definita, ma una miscela di almeno due, e che d'altra parte presenta grande analogia mineralogica e chimica con le predazziti e con simili calcari metamorfici, è giusto porre la questione se non sia da impiegarsi il nome di predazziti per tutti questi prodotti. Debbo notare peraltro che il nome predazzite sembra riservato ad una roccia calcarea metamorfizzata per contatto su di una estensione più o meno grande, ma sempre considerevole, e che un tale nome è

[1] Roth J., *Bemerkungen über Verhältnisse von Predazzo*. Zeitschr. d. deutsch. geol. Gesselsch., III, 1851, 140.

[2] Cossa A., Mem. Accad. Lincei (S. 2), III, 1876.

[3] Casoria E., *Sopra due varietà di calcari magnesiferi del Somma*, Boll. Soc. Nat., Napoli, 1887, I, 45; *Composizione chimica di alcuni calcari magnesiferi del monte Somma*, ibidem, 1887, II. 207.

[4] Vom Rath, loc. cit. (nell'analisi del calcare di Marino, evidentemente, nella quantità di CO^2 deve essere compresa anche H_2O).

[5] Petzholdt. Beiträge zur Geogn. sie von Tyrol, 1843.

è anche attribuibile ai blocchi calcarei strappati dalle eruzioni alle regioni profonde dei vulcani dove un siffatto metamorfismo plausibilmente si è esercitato, ma non sembra invece applicabile alla idrodolomite, nella quale si deve ritenere che l'azione metamorfica, o almeno l'ultimo processo di questa, sia posteriore all'eruzione.

Come A. Scacchi (1) osserva, e bisogna convenire pienamente con lui, le idrodolomiti sarebbero dei frammenti di calcare dolomitico o di dolomite strappati dalle antiche eruzioni, i quali al contatto con le lave si sono completamente calcinati trasformandosi in ossido di calcio e in ossido di magnesio e che in seguito hanno lentamente ripreso dall'atmosfera acqua e anidride carbonica passando a calcite e a idromagnesite, più rapidamente l'ossido di calcio, più lentamente quello di magnesio, di cui rimangono ancora le tracce con la presenza in talune idrodolomiti del periclasio. La struttura stessa del materiale è una prova che quest'ultima fase di trasformazione ebbe luogo posteriormente ed *in situ*.

Concludendo, poichè conviene pure conservare un nome a questo che, se non è un minerale, è una tipica associazione di minerali, credo opportuno continuare a chiamarlo con la denominazione di idrodolomite, o meglio con quella prima datagli da Rammelsberg di *idromagnocalcite*, la quale ricorda nello stesso tempo i suoi due minerali caratteristici.

Geologia. — *Sulla tettonica della Pampa e delle regioni che la circondano*. Nota I di G. Rovereto, presentata dal Corrisp. Art. Issel.

Le conoscenze che si hanno sulla tettonica della grande pianura argentina, cui estendo il nome di Pampa, e delle catene e degli altipiani che la limitano, sono tuttora molto incomplete, per cui non credo del tutto inutile di riassumere schematicamente nelle unite cartine le osservazioni personali, che a questo proposito sono venuto facendo in tre anni di permanenza in Argentina, e di dar ragione, con la presente Nota, delle indicazioni che tali cartine contengono.

Come è noto sin dai tempi del D'Orbigny, il territorio argentino si è riconosciuto costituito ad ovest da una catena di corrugamento, ossia dalle Ande, e ad est da catene cristalline dette *Sierre pampeane*, fra cui le più note sono quelle di Cordova, del Tandil e della Ventana, che sorgono dalla Pampa o le sovrastano, per cui ciò sempre ha fatto ritenere che la Pampa avesse un basamento cristallino, che col progredire delle conoscenze geolo-

(1) Neues Jahrbuch f. Min., 1888, II, 133.

logiche si considerò rigido; mentre si riconobbe di età terziaria, e avvenuto di contro alla zona rigida il corrugamento delle Ande.

In un viaggio nella provincia di Catamarca ho per la prima volta intravvisto nelle forme della *peripampeana* Sierra di Ancasti le più spiccate caratteristiche di un massiccio spianato da una antica *peneplain*, e quindi isolato, spostato e inclinato, come è attualmente, da un sistema di faglie perimetrali. È difatti una *sierra* spiccatamente asimmetrica, a lungo declive verso l'est, ripidissima verso l'ovest, quindi con la linea di fastigio tutta spostata verso ponente ed unita come l'orlo di un gradino; e tutto ciò, benchè sia composta da un complesso isoclinale di micascisti e di altre rocce cristalline, pendenti di circa 45° e immerse verso oriente. Tali faglie sono relativamente recenti, perchè determinanti un sistema idrografico longitudinale, che solo ebbe a subire alcune alterazioni durante il quaternario, per opera di corsi conseguenti esterni, i quali operarono catture fra le quali è tipica quella di Singuil.

Risalendo il Rio del Valle, che è appunto decapitato dalla cattura di Singuil, e che è più o meno corrispondente al labbro della faglia di cui è muro la Sierra di Ancasti, si riconosce che anche il tetto della stessa faglia si inclina ed è spostato nella medesima maniera, dando luogo ad altre identiche condizioni morfologiche, e quindi ad un altro gran massiccio isolato e smosso, che costituisce la Sierra di Ambato.

Però sui residui della grande *peneplain* di questa *Sierra*, ridotta ad un estesissimo versante inclinato, solcato profondamente dai corsi subseguenti, spicca, quasi al perfetto ovest di Catamarca, un insieme montuoso (il C. Machado, di quasi quattromila metri di altitudine) a forme alpine, ossia con creste accidentate e pendìi ripidissimi; per cui viene spontanea l'idea che esso costituisca un ammasso del corrugamento andino, che una gran falda di ricoprimento avrebbe fatto viaggiare verso l'est e posato sul massiccio cristallino rigido, dove tuttora esiste sotto l'aspetto di un lembo di ricoprimento.

Ciò si riconosce assai meglio, più verso il nord, in corrispondenza della Sierra dell'Aconquija, che con la sua mole enorme, a forme alpine, staccate dalle Ande, eppur culminante a 4700 m., è stata sino ad ora tettonicamente indecifrabile: ebbene, essa si trova sull'allineamento delle Sierre a fratture di Ambato e di Ancasti e posata sulla continuazione verso settentrione del massiccio radicato di queste, portata colà da una piega frontale, forse della stessa falda di ricoprimento, che ha trasportato il C. Machado, e che, essendo involta in una fascia di terreni cretacei, i quali rimasero a formare la base delle rocce cristalline di cui risulta la sopraelevazione della Sierra, dànno origine ad una caratteristica finestra ad ovest di essa, in corrispondenza della Valle di Santa Maria.

La Sierra di Ambato sovrasta, col suo pendìo occidentale, alla *pampa* del Bañado Grande, che per me ha tutto l'aspetto di corrispondere ad una zona

di sprofondamento circolare: e questo asserisco perchè ebbi occasione di riconoscere, dal risultato di perforazioni, altri due casi di tali *pampe* di sprofondamento intercluse fra rilievi montuosi, l'una a Perico, nella provincia di Jujuy, e l'altra a Dean Funes, nella Sierra di Cordova. Una faglia re-

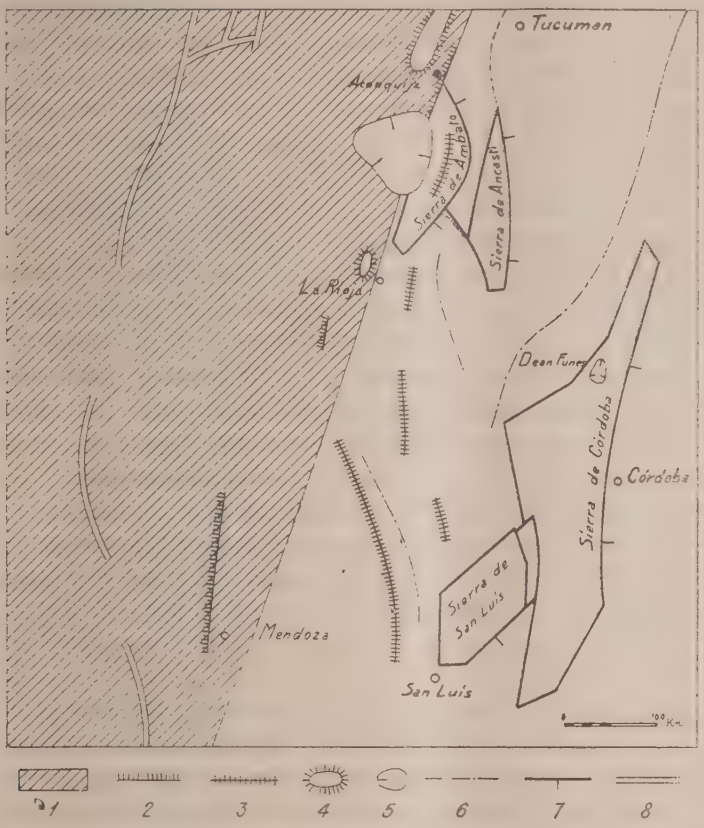


Fig. 1ª. — 1. Regione andina di piegamento terziario con elementi di pieghe premesozoiche. — 2. Cerniere riconosciute delle pieghe di coricamento. — 3. Supposti lembi isolati di coricamento sulla zona rigida. — 4. Finestre. — 5. Zone di sprofondamento. — 6. Sinclinali neogenici e quaternari. — 7. Foglie perimetrali. — 8. Assi del vulcanismo andino.

cente, di cui si osserva tuttora intatto il piano di scorrimento sotto forma di ripa, si è riprodotta in corrispondenza del perimetro di questa specie di *graben* del Bañado, nei dintorni di Aimogosta, località infestata da terremoti. Vedasi la cartina della figura 1ª.

A sud della Sierra di Ambato la cartina tettonica segna un allineamento di lembi di ricoprimento, che corrispondono a bassi rilievi, i quali esistono in mezzo alla *pampa* interchiusa fra le estreme pendici delle Sierre Andine

e della Sierra di Cordova. Per rendere conto di questo, dirò come io abbia avuto occasione di verificare che le più esterne *sierre* della provincia di La Rioja, cui stanno di fronte parte di tali supposti lembi di ricoprimento, non ostante il loro aspetto di antichissimi frammenti di un massiccio cristallino, rappresentano diverse falde di ricoprimento, fra le quali la superiore è quella della Sierra del Velasco, il cui ammasso cristallino è posato sul cretaceo, il che si può verificare, ad esempio, nella valle di Sanagasta, a poca distanza dalla stessa città di La Rioja, dove da una finestra affiorano, da sotto il cristallino, il carbonifero e il cretaceo. Ebbene: la cerniera frontale di questa falda superiore si trova in mezzo alla *pampa*, ad est di La Rioja, ridotta ad un lembo che costituisce la Sierra Brava, che è il più settentrionale dei lembi di ricoprimento infrapampeani indicati nella cartina.

Sino ad ora non ho avuto occasione di studiare le Sierre esterne, o, come altrimenti dicesi, la Precordigliera della provincia di San Juan, che succede verso mezzogiorno a quella di La Rioja; e quindi per un lungo tratto non posso indicare con certezza quale sia il limite orientale del corrugamento andino, nè sin dove giungano le falde di ricoprimento. Però nella susseguente Precordigliera della provincia di Mendoza, durante una mia gita al Cerro Cal, presso la stazione di La Huillera, ho avuto occasione di riconoscere una splendida cerniera frontale d'una falda di ricoprimento, visibile per spaccato naturale, e costituita da strati siluriani e devoniani posati sul retico, fatto tettonico notato anche nella carta di Keidel e Stappenbeck, i quali, inoltre, hanno riconosciuto che un rovesciamento si continua verso il nord, lungo la Precordigliera, sino quasi a metà distanza fra Mendoza e San Juan.

Più a sud, nella stessa provincia di Mendoza e nel territorio del Neuquen, si è riconosciuto per varî tratti, da Burckhardt e da altri, che il passaggio dalla zona piegata andina a quella rigida della Pampa avviene per mezzo di un ampio sinclinale, il quale credo comprenda pure le zone vulcaniche di San Rafael, del Payén, del Tromen, del Cullon Curà, poichè ho verificato tale collegamento nella zona vulcanica periandina situata a sud del Limay e sull'allineamento delle precedenti. Quivi pure alle falde del Cerro della Tristeza, presso il lago Nahuél Huapí, si riconosce che esiste una piega coricata della serie secondaria, su cui posa con tutta verosimiglianza il massiccio cristallino della parte mediana delle Ande.

Ritornando verso il nord, osserviamo di contro alle zone di ricoprimento di La Rioja e di Mendoza le *Sierre* peripampeane di San Luis e di Cordova, le quali ripetono le condizioni morfologiche e tettoniche delle Sierre di Ambato e di Ancasti: ossia esse debbono essere limitate da grandi faglie parallele al loro andamento isoclinale, che si conserva pendente verso est, benchè più inclinato, e sono situate in modo scalare, con il versante più ripido situato ad ovest di ciascuna di esse.

Ciò che rimane ancora da determinarsi definitivamente è questo: se anche secondo il margine che limita la Pampa, tanto lungo la Sierra di Cordova quanto lungo quella di Ancasti, esista uno sprofondamento, oppure il fianco di un sinclinale, poichè le perforazioni che sino ad oggi si son fatte sono tutte situate lontano dalla Sierra, e non hanno mai incontrato il cristallino.

Quello che solo ho potuto riconoscere dalle numerose perforazioni a me note, fra le quali parecchie oltrepassano i 500 m. ed una fra poco raggiungerà, a San Cristobal, i 1300 m., si è che la Pampa situata di contro alla Sierra di Cordova è costituita, al disotto della serie prevalentemente *loessica* del pampeano (quaternario), dell'araucano (pliocene) e degli strati marini dell'entreriano (miocene), da una enorme accumulazione di sedimenti cretacei, sicuramente, per la maggior parte, di origine terrestre, sedimenti che sorpassano con tutta probabilità la potenza di 1000 m., e che si trovano al disotto dell'attuale livello del mare, indicando con ciò un grande abbassamento della regione, di certo in perfetto contrasto con il sollevamento andino. Ora io non so se attribuire questa condizione di cose ad uno sprofondamento verticale di un massiccio, staccatosi da un lato della sierra di Cordova e dall'altro dal massiccio uruguayano e sul quale il cretaceo deve posare, oppure ad un semplice geosinclinale.

Le perforazioni hanno però indicato che si ha in profondità, nel mezzo della Pampa, un *sinclinorium* postcretaceo e premiocenico, il quale porta ad affiorare il cretaceo sui confini della Pampa stessa, ma che, per la sua poca accentuazione, non può spiegare un tanto ingente movimento dall'alto al basso; il suo asse principale, che è indicato nella cartina della figura 2ª, non concorda nel suo andamento con quello delle *sierre* andine e preandine, e solo nel suo tratto più meridionale concorda con il massiccio uruguayano ed entra nella zona dell'estuario del Plata, la quale, come da ciò si riconosce, fu zona di depressione sin dal più antico terziario.

Le perforazioni inoltre mi riservavano un'altra curiosa scoperta tettonica, ossia quella di un sinclinale postmiocenico: difatti sul cretaceo avvenne una ingressione marina, probabilmente favorita dal preesistente sinclinale postcretaceo, che occupò tutta la Pampa, compreso, credo, il Chaco, e che si spinse sino ai piedi delle *sierre* delle provincie di Salta e di Jujuy, producendosi così un estesissimo mare interno, nel quale si depositò una serie di sedimenti, che nel loro massimo spessore raggiungono i 170 metri di altezza: a loro volta questi sedimenti sono piegati in un amplissimo geosinclinale, il cui andamento concorda in modo perfetto, da un lato con la zona di affioramento del miocene stesso, che si trova sulla sinistra del rio Paranà, dall'altro con la sierra di Cordova. Questo sinclinale è certamente postpliocenico e probabilmente quaternario superiore, perchè opera sulla plastica attuale del terreno come un importantissimo agente tettonico: infatti si trovano nella sua zona mediana l'estuario del Plata, il gran lago di Mar Chiquita,

le troncature dei fiumi scendenti dalla sierra di Cordova, gli *estéros* del Saladillo e forse del Pilcomayo, la deviazione del letto del Bermejo. Da ciò il logico supposto che le depressioni chiuse, convertite in estesissime regioni

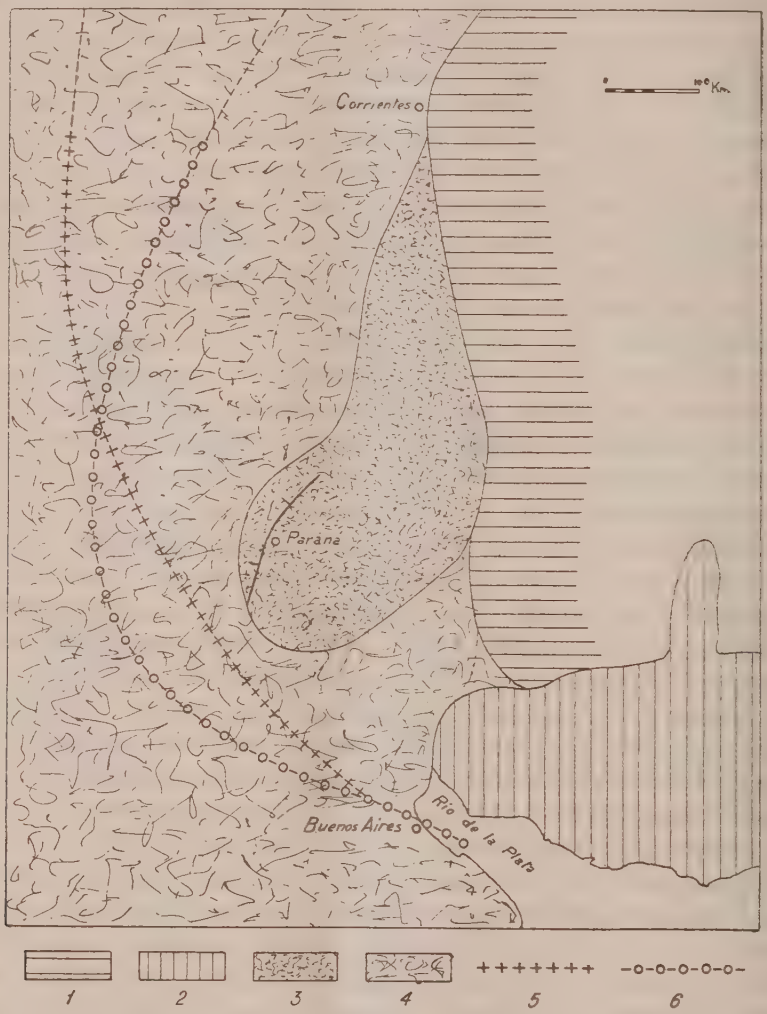


Fig. 2ª. — 1. Zona di affioramento del cretaceo continentale. — 2. Massiccio cristallino dell'Uraguay, solo in parte affiorante. — 3. Zona di affioramento del miocene (entreriano) marino. — 4. Pampa loessica. — 5. Sinclinale premiocenico (eocenico?) profondo. — 6. Sinclinale postmiocenico (quaternario?) superficiale e profondo.

saline, e comprese fra le sierre di San Juan, di La Rioja, di Catamarca, di Cordova e di San Luis, nonchè fra minori elementi orografici, sieno anche esse dovute a pieghe sinclinali, manifestatesi sul finire dal pampeano, e che hanno potuto conservarsi per le ininterrotte condizioni locali di clima desertico o quasi.

Patologia vegetale. — *Sopra una nuova specie di Endothia, E. pseudoradicalis*. Nota di L. Petri, presentata dal Socio Giuseppe Cuboni.

Nell'estate dell'anno scorso (1912), a Torcigliano di Pescaglia (Lucca), alla base di alcuni polloni di castagno, dell'età di 5 o 6 anni, originatisi dalla ceppaia di un albero che fu abbattuto per tentare di salvarlo dal *mal dell'inchiostro*, trovai numerose fruttificazioni di una *Endothia* che, in attesa di uno studio accurato, ritenni provvisoriamente per una forma di *E. radicalis*, avendo constatato parecchie altre volte la presenza di questa specie sui fusti dei castagni ammalati. I caratteristici stromi di color arancione si erano sviluppati in corrispondenza di estese zone di necrosi alla base dei polloni, che in gran parte erano già disseccati nella porzione superiore dei rametti.

Le sezioni trasverse eseguite nei punti di sviluppo del fungo mostravano che la corteccia e l'alburno non si presentavano morti su tutta la superficie del taglio, ma uno o più settori di questi tessuti erano ancora viventi, separati dalle porzioni imbrunite da uno strato di sughero. L'infezione diminuiva verso l'alto, e a 50 o 60 cm. dalla base dei polloni non si trovava traccia di alterazione nè nella corteccia nè nel cilindro legnoso.

Qualsiasi attacco di *Coryneum* era da escludersi, giacchè il disseccamento dei rametti non si presentava coi caratteri particolari che derivano da una infezione di questo fungo, ma avveniva gradatamente dall'apice, come una conseguenza dell'alterazione progressiva della base del fusto. Nei tessuti necrosati di questa non ho trovato che un sol tipo di micelio e due sorta di fruttificazioni riferibili all'*Endothia* (picnidi e periteci). Le radici che si erano formate dalla vecchia ceppaia, in corrispondenza dei polloni, presentavano qua e là delle macchie nere del caratteristico marciume; completamente disfatte e ricoperte dalle rizomorfe dell'*Armillaria mellea* erano le vecchie radici.

Anche tutto il colletto della ceppaia era in preda al marciume. Non vi è dubbio che in casi simili a questo i tessuti viventi dei polloni subiscano una dannosa influenza dai processi di necrosi dei tessuti vicini e dai prodotti di secrezione e di autolisi dei microrganismi che vi si sviluppano, a meno che questi polloni non si rendino completamente indipendenti dal vecchio ceppo con la formazione di nuove radici che si originano direttamente dalla zona cambiale neoformata, ciò che effettivamente avviene qualche volta, ed

è anzi a un tale fatto che si deve in gran parte la maggior resistenza del bosco ceduo contro la *malattia dell'inchiostro* (1).

I resultati delle ricerche eseguite per stabilire se e in quale misura l'attacco dell'*Endothia* al piede dei polloni sia stato determinato dal marciume delle radici e del colletto, e quale parte eventualmente in quest'ultimo processo possa avere l'*Endothia* stessa, saranno riferiti in altra Nota, nella presente mi occupo solo della posizione sistematica della nuova forma trovata.

Dopo che i fitopatologi americani hanno dimostrato che la grave malattia a cui oggi è dovuta la progressiva distruzione del castagno nell'America settentrionale, è causata da un'*Endothia* (*E. parasitica* (Murr.) Anderson) a cui da alcuni (Shear) è stata attribuita un'origine europea, lo studio morfologico e sistematico delle diverse forme di *Endothia* nostrali acquista un particolare interesse non limitato esclusivamente al campo della pura sistematica.

***

I principali caratteri diagnostici della nuova specie di *Endothia* sono i seguenti:

Stroma picnidifero o ascoforo (2) di forma rotonda o leggermente allungata, di un color giallo non così nettamente arancione come nell'*E. parasitica*, pur presentando il pigmento le stesse reazioni in ambedue le specie (3).

Dimensioni dello stroma oscillanti fra 0,5-1 mm. di altezza per 1-1,5 mm. del maggior diametro trasversale. Picnidi costituiti da camere irregolari, meandriformi; sporofori di 12-16 μ di lunghezza, picnospore ialine, di 3-3,8 × 2,5 μ.

Periteci disposti in un solo strato, più raramente in due strati, di 300-380 μ di diametro, provvisti di una parete leggermente fuliginea, più bruna nella sezione prossima al collo, costituita da un plectenchima che acquista una struttura quasi fibrosa verso lo strato proligero col quale insensibilmente

(1) Cfr. le mie Note precedenti, in questi Rendiconti (vol. XXI, pag. 867; vol. XXII, pag. 468).

(2) Lo stroma picnidifero e lo stroma ascoforo rappresentano spesso nel genere *Endothia*, come in altre sferiacee affini, diplostromatiche, due stadî di uno stesso corpo stromatico. I picnidi sono formati costantemente nell'ectostroma (che è sempre un vero stroma con zona d'accrescimento basale), mentre i periteci si differenziano sempre nell'endostroma (che nell'*Endothia* è uno *pseudostroma* nel senso dato da Traverso a questa parola). Può avvenire che l'endostroma resti a lungo sterile o anche indefinitamente, come non è raro il caso che nell'ectostroma non vi sia ancora accenno alla formazione di picnidi mentre già si differenziano i periteci. Non è possibile quindi stabilire una distinzione netta fra stromi picnidiferi e stromi ascofori. (Cfr. anche il lavoro di Ruhland W., *Untersuch. zu einer Morphologie der stromabildenden Sphaeriales auf entwickelungsgeschichtlicher Grundlage*, Hedwigia, XXXIX, 1900, pag. 1).

(3) Cfr. per queste reazioni la mia prima Nota in questi Rendiconti Vol. XXI, pag. 778-79.

si continua. Spessore della parete 30-36 μ. Colli dei periteci neri, lunghi 0,2-0,7 mm. Ostioli non prominenti.

Aschi lunghi 32-36 μ e larghi 6-8 μ.

Ascospore ovali, o ellittiche, unisettate, alquanto ristrette al setto, disposte irregolarmente nell'asco o, più raramente, in una sola serie. Dimensioni: 6-8 × 3-3,7 μ, più frequentemente: 6,5 × 3,2.

Ricerche comparative eseguite sopra *E. radicalis* De Not., *E. parasitica* (Murr.) And., *E. virginiana* And., hanno dimostrato che la lunghezza del collo, la sporgenza più o meno pronunziata dell'ostiolo, le dimensioni dei periteci, lo sviluppo delle camere picnidiche rappresentano dei caratteri molto variabili anche in una stessa forma sviluppatasi sopra uno stesso substrato. Ostioli sporgenti di mm. 0,3-0,5 sono constatabili nell'*E. parasitica* che è descritta come specie avente ostioli appena prominenti, nell'*E. radicalis* questo stesso carattere è variabilissimo. Sopra la porzione basale, (epigea) di una radice di castagno ho trovato periteci con ostioli spiniformi, rostellati, sporgenti 1 mm. e più [1], mentre sulla stessa radice a pochi millimetri di distanza altri periteci avevano ostioli non prominenti. I rimanenti caratteri erano identici. Alla prominenza dell'ostiolo contribuisce il graduale disfacimento dell'ectostroma, cosicchè in molti casi una porzione del collo rimasta allo scoperto determina l'apparente lunghezza dell'ostiolo.

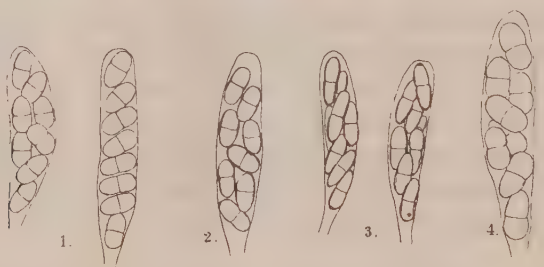
Un altro carattere che non è da prendersi in considerazione come un sicuro dato diagnostico è l'aspetto della superficie esterna degli ostioli. Un ulteriore accrescimento delle ife, che intorno alla parete dell'ostiolo e del collo del peritecio costituiscono un residuo del plectenchima originario in cui questi organi si sono differenziati, può dare origine a un rivestimento giallo, tomentoso intorno all'ostiolo. La disposizione dei periteci in uno o più piani rappresenta un buon carattere diagnostico, ma entro certi limiti esso è in rapporto diretto con le condizioni di nutrizione del micelio costituente l'endostroma.

[1] Questo carattere coincide con la descrizione che Fries fa della *Endothia radicalis* (Schw.) e con l'aspetto di alcuni esemplari di *Endothia radicalis* De Notaris raccolti in Italia (var. *rostellata*) Allo stato attuale delle nostre cognizioni sulle specie di questo genere io non credo che per ora possa darsi una soverchia importanza alla prominenza maggiore o minore dell'ostiolo, a meno che un simile carattere non si presenti con costanza e insieme ad altri relativi alle spore. Il fatto che Earle (*Muhl.*, 1901) ha trovato in Porto Rico una forma di *Endothia* ad ostioli spiniformi (*E. longirostris*) fa ritenere a Clinton (*Phytopat.*, II, n. 6, 1912) che la sporgenza maggiore o minore degli ostioli rappresenti un carattere di adattamento all'ambiente, in relazione alla protezione delle ascospore dal freddo. Mentre le *Endothia* delle regioni settentrionali avrebbero uno sviluppo massimo dello stroma con una sporgenza minima degli ostioli, quelle del sud avrebbero ostioli lunghi e stroma molto ridotto. I fatti per ora constatati fanno però ammettere che in una stessa forma può trattarsi anche di un carattere che è in diretta dipendenza di una più o meno rpofonda corrosione dell'ectostroma, indipendentemente da una diversità di struttura prodottasi sotto l'influenza del clima.

Così in alcuni esemplari di *Endothia radicalis* De Not. a corpo stromatico molto sviluppato ho trovato i periteci disposti in tre piani diversi, mentre comunemente questa specie possiede periteci monostichi o, più raramente subdistichi. E negli stromi molto piccoli di *E. parasitica* si trovano, per quanto eccezionalmente, pochi periteci disposti sopra un sol piano.

Relativamente a questi caratteri instabili la nuova specie di *Endothia* presenta delle grandi affinità con la *E. virginiana* And. e con l'*E. radicalis* De Not. Negli esemplari che per ora ho esaminato, la nuova *Endothia* non presenta mai ostioli prominenti, ha stromi molto piccoli e periteci pochissimo numerosi (4-6) in ciascuno stroma. Il piccolo diametro dei periteci, oltre ai suddetti caratteri, avvicina questa specie più all'*E. virginiana* che alla *E. radicalis* De Not.

Dall'*E. parasitica* differisce, come queste due ultime specie, per la disposizione prevalente dei periteci in un sol piano, per il minor diametro di questi e per le dimensioni minori dello stroma. Simili rapporti sistematici desunti da caratteri che possono variare a seconda delle condizioni di nutrizione e di sviluppo del fungo non hanno che un valore molto relativo. È solo per mezzo della forma e delle dimensioni delle ascospore, insieme alla struttura della parete del peritecio che è possibile definire con più sicurezza il valore sistematico della nuova *Endothia*. La figura qui unita mostra la forma e i rapporti di dimensione delle ascospore nelle quattro specie poste a confronto.



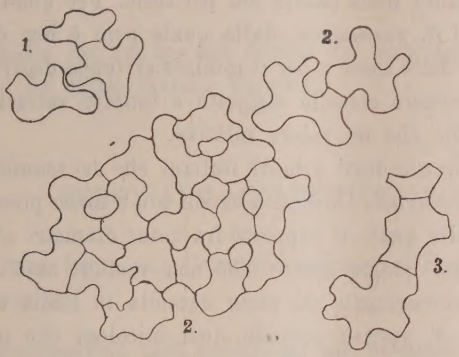
1. Aschi di *E. pseudoradicalis*. — 2. Asco di *E. virginiana*. — 3. Aschi di *E. radicalis* De Not. (ascospore nelle quali il rapporto fra i due diametri) è = 1:3 — 1:4). — 4. Asco di *E. parasitica* $\left(\frac{650}{1}\right)$.

Il rapporto fra diametro trasverso e longitudinale delle ascospore nelle quattro specie suddette è rispettivamente il seguente: 1 : 1,9 — 1 : 2,5; 1 : 2 — 1 : 2,7; 1 : 2,6 — 1 : 3 (eccezionalmente 1 : 4); 1 : 1,9 — 1 : 2,1 [1].

[1] I valori di misure eseguite su spore delle quattro specie suddette sono i seguenti:
E. pseudoradicalis = 6 ⩽ 3; 6 ⩽ 3,5; 7 ⩽ 3; 7,5 ⩽ 3,2; 7,5 ⩽ 3,8; 8 ⩽ 3,7.
E. Virginiana = 6 ⩽ 2,4; 6 ⩽ 3; 7 ⩽ 3; 7,5 ⩽ 3,2; 8 ⩽ 3,2.
E. radicalis = 6 ⩽ 2,8; 7 ⩽ 2,5; 7,3 ⩽ 3; 7,5 ⩽ 2,7; 8 ⩽ 2,8; 9 ⩽ 3,5; 12 ⩽ 3 (eccezionale).
E. parasitica = 7,5 ⩽ 4; 9 ⩽ 4,2; 10 ⩽ 5; 12 ⩽ 5,8.

Le differenze che a questo riguardo esistono fra *E. pseudoradicalis*, *E. virginiana* e *E. parasitica* non sono troppo notevoli, sono soprattutto le dimensioni maggiori delle ascospore di quest'ultima specie che costituiscono una differenza importante fra questa e le altre due. Al contrario il valore del rapporto dei due diametri nelle ascospore dell'*E. radicalis* costituisce un carattere ben distinto che separa questa specie nettamente dalle altre, avvicinandola alla *E. radicalis* descritta da Ellis e Everhart (1), nella quale le ascospore sono decisamente cilindriche, molto allungate e strette (2).

L'*E. pseudoradicalis* ha dunque la più grande affinità con la *E. virginiana*, dalla quale però si distingue per i caratteri della parete del peritecio, che si avvicinano piuttosto a quelli presentati dall'*E. parasitica*.



1. Articoli isolati delle ife corticali della parete di un peritecio di *E. parasitica*. — 2. Idem di *E. pseudoradicalis*. — 3. Idem di *E. radicalis* De Not. (Ob. apocr. Zeiss. CC, oc. 4).

Mentre nell'*E. virginiana* la parete del peritecio è simile a quella dell'*E. radicalis* per quanto riguarda il precoce imbrunirsi della membrana delle ife, nell'*E. pseudoradicalis* questo imbrunimento non avviene che nella regione dove prende origine il collo, precisamente come nella *E. parasitica*.

Inoltre, nella *E. pseudoradicalis* il rapporto fra spessore della parete e larghezza del peritecio è uguale a 1 : 10 e anche a 1 : 9,5 mentre nella *E. virginiana* questo rapporto è uguale a 1 : 12 e anche 1 : 15 (3). In quest'ultima specie lo strato interno della parete non ha struttura fibrosa come nell'*E. pseudoradicalis*.

La forma ed il modo di unione delle ife esterne, corticali, della parete, non offrono caratteri differenziali bene apprezzabili nelle quattro specie esaminate. Queste ife sono costituite da articoli brevi, molto larghi, di forma irregolarissima, a contorni lobati condiliformi. La figura qui unita

(1) N. A. Fungi, n. 1906.

(2) Le ascospore misurano μ 8,2 $\times$ 1,9.

(3) Questo rapporto in *E. parasitica* è uguale a 1 : 11 in media e nell'*E. radicalis* De Not. 1 : 15 — 1 : 16.

mostra alcuni di questi articoli e il loro reciproco modo di unione nella parete del peritecio di *E. pseudoradicalis*, *E. parasitica* e *E. radicalis* De Not. Le due specie americane non presentano con quella nuova differenze apprezzabili per ciò che riguarda la forma e le dimensioni di queste ife. Nell'*E. radicalis* De Not. gli articoli sono leggermente più grossi a contorni meno lobati, ma il modo di unione è identico a quello che si trova nelle altre tre specie.

Per quanto la *E. radicalis* De Not. sia una specie assai polimorfa, non è possibile includere fra i limiti di variazione dei suoi caratteri quelli presentati dalla nuova specie nè quelli della *E. virginiana*. Queste due specie sono nettamente separate dall'*E. radicalis* per la forma più largamente ovale delle loro ascospore e l'*E. pseudoradicalis* se ne distacca ancora più per il colore e la struttura della parete del peritecio. Per questi caratteri si avvicina alquanto all'*E. parasitica*, dalla quale però è ben distinta per la minore dimensione delle spore e per il minimo sviluppo degli stromi, per quanto quest'ultimo carattere essendo soggetto a infinite variazioni per condizioni trofiche, non abbia che un valore relativo.

Fra gli *exsiccata* degli erbarii italiani che ho esaminato non ho trovato che forme di *E. radicalis* De Not. a ostioli più o meno prominenti, ma sempre con ascospore nelle quali il rapporto fra i due diametri aveva i valori limiti già menzionati per questa specie. Ciò non esclude assolutamente che altre volte la *E. pseudoradicalis* sia stata raccolta in Italia e considerata come *E. radicalis* o *E. gyrosa* secondo quei micologi che prima delle recenti ricerche consideravano questi due nomi come sinonimi.

Il nome di *E. gyrosa*, che secondo le ricerche di Anderson, Shear, Farlow, si sarebbe dovuto abbandonare perchè probabilmente si riferisce a un fungo che non è nemmeno un'*Endothia*, è stato recentemente adoperato da Clinton [1], che crede di poter riguardare l'*E. virginiana* e l'*E. radicalis* De Not. come rappresentanti di *E. gyrosa* (Schw.) Fr., e quale varietà di questa stessa specie considera l'*E. parasitica* (*E. gyrosa* var. *parasitica* (Murr.) Clinton). L'*E. radicalis* tipica descritta da Schweinitz non esiste in Europa. Queste conclusioni sono solo in parte accettabili. Se è presumibile che la *Sphaeria gyrosa* di Schweinitz sia veramente un'*Endothia* e che questa specie sia rappresentata da quelle forme che presentano caratteri simili a quelli della *E. virginiana* e *E. pseudoradicalis* [2], non è completamente giustificato includere fra queste, come un sinonimo *E. radicalis* descritta da De Notaris, la quale, per la tendenza che hanno le sue ascospore a prendere la forma stretta e allungata, si avvicina alquanto alla specie tipica descritta da Schweinitz.

[1] Clinton G. P., *Chestnut Blight fungus and its allies*, Phytopatol., vol. II n. 6, anno 1912.

[2] Questa specie, più che l'*E. virginiana*, presenta dei caratteri che si potrebbero interpretare come più vicini a quelli attribuiti all'*E. gyrosa*.

Parassitologia. — *Nuove osservazioni sul « Toxoplasma cuniculi »*. Nota di A. Splendore, presentata dal Socio B. Grassi.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

MEMORIE
DA SOTTOPORSI AL GIUDIZIO DI COMMISSIONI

Azzi G. *L'Evoluzione del rilievo nel bacino del Rio della Vecchia (Romagna)*. Pres. dal Socio Dalla Vedova.

PERSONALE ACCADEMICO

Il Socio Pirotta legge una Commemorazione del Socio straniero prof. Edoardo Strasburger.

Questa Commemorazione sarà pubblicata nel fascicolo prossimo.

PRESENTAZIONE DI LIBRI

Il Segretario Millosevich presenta le pubblicazioni giunte in dono segnalando quelle dei Soci De Stefani, Loria G., Pascal e Darboux; e fa menzione delle opere seguenti: *Descrizione delle piante dell'isola di Formosa* fasc. 2°, del sig. Hayata; *Il polo nord e la terra di Bradley*, di E. Swift Balch; *Descrizione di una macchinetta elettromagnetica di A. Pacinotti*, pubblicazione curata dall'Associazione elettrotecnica italiana.

Lo stesso Segretario richiama l'attenzione della Classe su di una raccolta, riccamente legata, della *Rivista di Astronomia*, dono del Corrisp. V. Cerulli, presidente della Società astronomica italiana e direttore dell'Osservatorio astronomico di Collurania presso Teramo, da lui munificamente creato.

Il Presidente Blaserna, a nome del Presidente dell'Accademia delle scienze di Torino on. Boselli, fa omaggio del 1° volume, contenente le Me-

morie di varî matematici italiani e stranieri, pubblicato in onore di LAGRANGE nell'occasione del centenario della morte del sommo scienziato. La pubblicazione è fatta per cura dell'Accademia delle scienze di Torino, d'accordo colla direzione degli *Annali di Matematica.*

Il Socio VOLTERRA offre un opuscolo avente per titolo: *Notice sur Henri Poincaré.* del sig. LEBON, e ne discorre.

E. M.